



Sofia Filipa de Almeida Rocha Reis **Caracterização dos compostos voláteis da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ por microextracção em fase sólida e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (SPME-GC/MS)**



Sofia Filipa de Almeida Rocha Reis **caracterização dos compostos voláteis da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ por microextracção em fase sólida e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (SPME-GC/MS)**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química e Qualidade dos Alimentos, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho ao meu pai e ao meu marido Hugo por estarem sempre presentes.

o júri

presidente

Doutora Ivonne Delgadillo Giraldo
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro (orientador)

Doutor José Manuel Florêncio Nogueira
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutora Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço
professora auxiliar da Universidade de Aveiro (orientadora)

agradecimentos

À Doutora Sílvia Rocha e ao Doutor Manuel António Coimbra pela orientação científica, pelo incentivo nos momentos de menor motivação e por acreditarem no meu trabalho.

Ao Doutor António Barros pelo tratamento quimiométrico dos dados.

À Engenheira Arminda da Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral, pelo fornecimento das maçãs utilizadas e pela disponibilidade para tirar dúvidas sobre aspectos agronómicos, quando necessário.

À Dra. Elisabete Coelho pelo incansável apoio e paciência nos momentos mais difíceis e pela amizade demonstrada ao longo destes anos.

A todos os colegas e amigos do laboratório de Bioquímica e Química Alimentar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pela boa disposição e pela ajuda para ultrapassar os maus momentos.

À minha família pela compreensão e apoio prestados.

palavras-chave

Maçã; 'Bravo de Esmolfe'; microextração em fase sólida, SPME; composição volátil; colheita; armazenamento.

resumo

A maçã 'Bravo de Esmolfe' é uma variedade autóctone de Portugal à qual é atribuído um aroma muito apreciado pelo consumidor. Sendo o aroma um factor de maior importância na identificação varietal e determinação da qualidade das maçãs, este estudo caracteriza a composição volátil desta variedade de maçã, com recurso à metodologia de microextração em fase sólida e à cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (SPME-GC/MS).

Numa primeira etapa, a metodologia de SPME foi otimizada para dois tipos de revestimento da fibra de SPME, polidimetilsiloxano (PDMS) e carbowaxdivinilbenzeno (CW/DVB). O revestimento CW/DVB foi o seleccionado pois permitiu a detecção de um maior número de compostos de baixo peso molecular, alguns ésteres e monoterpenos, compostos normalmente associados ao aroma e à caracterização varietal.

Nas etapas seguintes, foi caracterizada a composição volátil das maçãs 'Bravo de Esmolfe' em dois porta-enxertos diferentes (PAJAM2 e MM106) e foi estudado o efeito do armazenamento a 4°C, com o objectivo final de estabelecer o perfil de aroma característico das maçãs 'Bravo de Esmolfe'.

O perfil de aroma encontrado é constituído por um composto maioritário, o α -farneseno, uma numerosa família de ésteres e por compostos vestigiais das famílias dos álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos terpénicos. Esta metodologia permitiu a identificação de compostos não identificados na composição volátil das maçãs.

Verificou-se que o porta-enxerto, a disposição da árvore no pomar e a disposição do fruto na árvore não interferem significativamente com a composição volátil das maçãs 'Bravo de Esmolfe'.

O armazenamento a 4°C ao longo de quatro meses provocou um aumento nas áreas cromatográficas dos ésteres, dos compostos terpénicos e dos álcoois segundo um mesmo perfil e o aparecimento de quatro ésteres e um álcool.

Foi aplicada uma análise por componentes principais aos dados obtidos, o que permitiu distinguir maçãs após a colheita e maçãs armazenadas quatro meses a 4°C. As primeiras foram relacionadas com compostos da família dos aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, um álcool, um éster e um composto terpénico e as segundas foram relacionadas com compostos da família dos álcoois, dos compostos terpénicos e a maioria dos compostos da família dos ésteres.

Sugere-se que alguns compostos identificados possam estar relacionados com o aroma varietal das maçãs 'Bravo de Esmolfe', foram identificados pela primeira vez na composição volátil das maçãs e pertencem a famílias que possuem limites de percepção sensorial baixos, são eles: o ocimeno, o cimeno, o bergamoteno, a geranil acetona, o nerolidol, o farnesol e o 3-metiltio-propanoato de etilo.

keywords

apple; 'Bravo de Esmolfe'; solid phase microextraction, SPME; volatile composition; harvest; storage.

abstract

The 'Bravo de Esmolfe' apple is a local apple from Portugal which is appreciated by the consumer due to its flavour. Flavour is an important factor for varietal identification and for the apple quality determination, in this study the volatile composition of this apple variety is characterised, by solid phase microextraction and gas chromatography/ mass spectrometry (SPME-GC/MS). The methodology was optimised for two kinds of coatings of the SPME fibre, polydimethylsiloxane (PDMS) and carbowax/divinylbenzene (CW/DVB). The CW/DVB was chosen due to the detection of lower weight molecular compounds, some esters and monoterpenes, frequently associated with aroma and varietal characterization.

The volatile composition of 'Bravo de Esmolfe' apples was characterized in two different rootstocks (PAJAM2 and MM106) and the storage at 4°C was evaluated, to establish the volatile profile of 'Bravo de Esmolfe' apple.

The volatile profile found was constituted by a major compound, α -farnesene, and by a numerous family of esters and, in trace amounts, alcohols, acids, aldehydes, cetones, aromatic compounds, phenols and terpene compounds. This methodology identified new compounds in volatile composition of apples. It was verified that the rootstock, the orientation of the tree and the orientation of the fruit on the tree, didn't change the volatile composition of 'Bravo de Esmolfe' apple.

The four months storage at 4°C, showed an increase in the chromatographic areas of esters, terpene compounds and alcohols with the same profile and four new esters and one alcohol.

By principal component analysis based on the volatile composition, it was possible to distinguish after harvested apples and four months 4°C storage apples. The compounds related with the after harvested apples were aldehydes, aromatic compounds, phenols, one alcohol, one ester and one terpene compound. The compounds related with four months 4°C storage apples were alcohols, terpene compounds and mostly of the ester family. It was suggested that some identified compounds could be related to the varietal aroma of 'Bravo de Esmolfe' apples, they were identified for the first time in the volatile composition of the apples and they were from lower perception thresholds families, they are: ocymene, cymene, bergamotene, geranyl acetone, nerolidol, farnesol and 3-methyltio-propanoate.

ÍNDICE

PREÂMBULO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Maçã ‘Bravo de Esmolfe’	1
1.1.1 Classificação taxonómica e caracterização	1
1.1.2 Denominação de origem protegida	2
1.1.3 Produção	4
1.2. Metodologias de análise da composição volátil de maçãs	4
1.3. Microextração em Fase Sólida (SPME)	9
1.3.1 Modos de extração	11
1.3.2 Revestimentos da fibra de SPME	13
1.3.3 Influência das condições experimentais	14
1.3.4 Estudos sobre a composição volátil das maçãs por SPME	15
1.4. Composição volátil das maçãs	18
1.4.1 Factores que influenciam a composição volátil da maçã	28
2. OBJECTIVOS	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1. Material	39
3.1.1 Padrões	39
3.1.2 Revestimento da fibra de SPME	39
3.1.3 Amostras de maçãs	39
3.2. Análise da composição volátil das maçãs por SPME	43
3.3. Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS)	44
3.4. Tratamento de Dados	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Implementação da metodologia de SPME	49
4.2. Composição volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita	57
4.3. Efeito do armazenamento a 4°C na composição volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’	68
4.4. Perfil volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’	86
5. CONCLUSÃO	89
6. BIBLIOGRAFIA	93
ANEXO	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Maçã ‘Bravo de Esmolfe’.	1
Figura 1.2- Área geográfica de produção da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ (figura gentilmente cedida pela Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral).	3
Figura 1.3- Produção da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ do ano 2001 ao ano 2004 (dados gentilmente cedidos pela cooperativa de Mangualde, CRL).	4
Figura 1.4- Sistema de espaço de cabeça dinâmico (DHS), a) extracção dos compostos voláteis por um cartucho adsorvente, b) desorção térmica seguida da injeção dos compostos voláteis (adaptado de Pérès <i>et al.</i> , 2003).	6
Figura 1.5- Apresentações possíveis do revestimento usado na SPME. A-fibra; B-tubo; C- recipiente de amostragem; D- partículas em suspensão; E-agitador; F- disco ou membrana.	9
Figura 1.6- Seringa de SPME.	10
Figura 1.7- Processo de extracção de compostos voláteis por contacto do revestimento da fibra de SPME com o espaço de cabeça da amostra. Passo 1- colocação da amostra num recipiente fechado; Passo 2- extracção dos compostos com a fibra de SPME; Passo 3- desorção da fibra, separação e quantificação (adaptado de Lord e Pawliszyn, 2000).	11
Figura 1.8- Diferentes mecanismos de extracção por SPME: absorção e adsorção (adaptado de Górecki <i>et al.</i> , 1999).	12
Figura 1.9- Representação esquemática da evolução da taxa respiratória de uma maçã (adaptado de Avelar, 1993).	30
Figura 3.1- Plano de amostragem da colheita das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ realizada a 25 de Setembro de 2003 na Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral.	40

Figura 3.2- Esquema da colheita das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ realizada a 25 de Setembro de 2003 na Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral.	41
Figura 3.3- Cronograma da data de realização dos ensaios de análise da composição volátil.	42
Figura 3.4- Massas (a), volumes (b) e áreas superficiais (c) médias das réplicas (cada réplica é composta por duas maçãs) efectuadas nos ensaios de cada quadrante, árvore e porta-enxerto nos quatro meses de análise.	43
Figura 3.5- Sistema utilizado na análise da composição volátil das maçãs por microextração em fase sólida (SPME).	44
Figura 4.1- Cromatograma obtido da análise do espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, usando o revestimento CW/DVB. Na janela 1, ampliação entre 0 e 15 minutos; na janela 2, ampliação entre 15 e 30 minutos; na janela 3, ampliação entre 30 e 45 minutos (ver nº do pico na tabela 4.1).	50
Figura 4.2- Cromatograma obtido da análise do espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, usando o revestimento PDMS. Na janela 1, ampliação entre 0 e 15 minutos; na janela 2, ampliação entre 15 e 30 minutos; na janela 3, ampliação entre 30 e 45 minutos (ver nº do pico na tabela 4.1).	51
Figura 4.3- Número de compostos químicos por famílias identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usando os revestimentos CW/DVB e PDMS da fibra de SPME. H.A- hidrocarbonetos aromáticos, C.T- compostos terpénicos.	55
Figura 4.4- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usando os revestimentos CW/DVB e PDMS da fibra de SPME. H.A- hidrocarbonetos aromáticos, C.T- compostos terpénicos.	56

Figura 4.5- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita, pela metodologia de SPME (revestimento CW/DVB).	65
Figura 4.6- Evolução das áreas cromatográficas totais dos compostos voláteis da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento.	69
Figura 4.7- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ ao longo dos quatro meses de armazenamento, pela metodologia de SPME (revestimento CW/DVB).	76
Figura 4.8- Evolução das áreas cromatográficas dos compostos voláteis, agrupados por famílias, da maçã Bravo de Esmolfe, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento.	79
Figura 4.9- Evolução das áreas cromatográficas dos compostos terpénicos α -farneseno, ocimeno, bergamoteno, geranil acetona, nerolidol, farnesol e dendrolasina, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.	80
Figura 4.10- Evolução das áreas cromatográficas das análises em SIM, dos compostos terpénicos limoneno, cimeno, nerolidol, nerolidol 1 e nerolidol 2, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.	81
Figura 4.11- Evolução das áreas cromatográficas dos álcoois etanol, butanol, 2-metil-1-butanol, hexanol, 6-metil-5-hepteno-2-ol, 2-etil-1-hexanol e octanol, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.	82
Figura 4.12- Análise por componentes principais das áreas normalizadas de todos os compostos identificados, nos quatro meses de armazenamento a 4°C, para o porta-enxerto PAJAM2 (P2) e MM106 (M6). (a) coordenadas factoriais, (b) contribuições factoriais.	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1- Modos de extracção e aplicações dos diferentes revestimentos da fibra de SPME existentes no mercado (adaptado de Pillonel <i>et al.</i> , 2002).	13
Tabela 1.2- Compostos identificados em diferentes variedades de maçãs recorrendo a diferentes metodologias (E- análise de maçãs recorrendo a metodologias que recorrem à extracção com solventes.; V- análise do espaço de cabeça de maçãs).	19
Tabela 1.3- Compostos de impacto no aroma das maçãs: estrutura química, descritores de aroma e respectivos limites de percepção sensorial (L.P.S.), (Paillard, 1990; Vanoli <i>et al.</i> , 1995; Roberts e Acree, 1995; Flavors & Fragrances, 2001-2002).	26
Tabela 3.1- Massas e diâmetros médios, respectivos desvios padrão, máximos e mínimos das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ colhidas a 25 de Setembro de 2003 na Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral.	41
Tabela 3.2 - Programa usado na análise de SIM.	45
Tabela 4.1- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ pela metodologia de SPME, usando os revestimentos CW/DVB e PDMS, agrupados em famílias de compostos químicos.	52
Tabela 4.2- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ pela metodologia de SPME (revestimento-CW/DVB), após a colheita (Outubro), agrupados em famílias de compostos químicos.	58
Tabela 4.3- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ pela metodologia de SPME (revestimento-CW/DVB), ao longo de 4 meses de armazenamento a 4°C, agrupados em famílias de compostos químicos.	70
Tabela 4.4- Estrutura química e respectivo descritor de aroma de compostos identificados no perfil de aroma da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, comuns com outras variedades de maçãs.	87

Tabela 4.5- Estrutura química e respectivo descritor de aroma de compostos identificados no perfil de aroma da maçã ‘Bravo de Esmolfe’.

ABREVIATURAS

CV	- _____	- Coeficiente de variação
DHS	- Dynamic headspace	- Espaço de cabeça dinâmico
DOP	- _____	- Denominação de origem protegida
DRABL	- _____	- Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral
GC	- Gas chromatography	- Cromatografia em fase gasosa
HS	- Headspace	- Espaço de cabeça
LLE	- Liquid-liquid extraction	- Extracção líquido-líquido
MM	- _____	- Massa molar
MS	- Mass spectrometry	- Espectrometria de massa
PCA	- Principal component analysis	- Análise por componentes principais
SDE	- Simultaneous distillation-extraction	- Destilação e extracção simultânea
SHS	- Static headspace	- Espaço de cabeça estático
SIM	- Selected ion monitoring	- Monitorização de iões seleccionados
SPE	- Solid phase extraction	- Extracção em fase sólida
SPME	- Solid phase microextraction	- Microextracção em fase sólida
TOFMS	- Time-of-flight mass spectrometry	- Espectrometria de massa em tempo de voo

PREÂMBULO

Em Portugal existe uma enorme variedade de maçãs regionais. Na perspectiva da sua valorização foi proposto o projecto “Conservação e valorização dos recursos genéticos de pomóideas regionais”, financiado pelo programa AGRO (projecto nº158).

Dentro das variedades regionais mais conhecidas e apreciadas pelo consumidor existe a maçã ‘Bravo de Esmolfe’, que tem vindo a ser comercializada nas grandes superfícies com grande aceitação. Esta elevada aceitação pelo consumidor deve-se às suas qualidades organolépticas e em especial ao seu aroma. Este aspecto ainda não foi objecto de estudos científicos. Com o objectivo de garantir e melhorar as características de aroma desta variedade, seria interessante promover estudos sobre o seu aroma, complementando-os com aspectos agronómicos e de conservação/armazenamento. Sendo o aroma uma das especiais características da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, o estudo da composição volátil destas maçãs torna-se de maior importância na sua caracterização e determinação da qualidade.

1. INTRODUÇÃO

1.1. MAÇÃ ‘BRAVO DE ESMOLFE’

1.1.1 Classificação taxonómica e caracterização

Todas as maçãs pertencem à família das Rosáceas, sub-família das Pomóideas e género *Malus*. No seu estado natural, ou seja, sem qualquer alteração de evolução das suas resistências à adversidade do meio, às pragas e às doenças, são designadas por *Malus domestica* Borch., como é o caso da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ (Ferreira, 1994).

A maçã ‘Bravo de Esmolfe’ (Figura 1.1) é uma variedade regional de origem Portuguesa, que apresenta como características:

- calibre médio a pequeno;
- forma oblongo-cónica;
- pedúnculo curto;
- epiderme lisa, amarela clara, por vezes corada com pontuações brancas;
- polpa branca, macia, fina, sucosa e doce e de qualidade gustativa e aroma que têm sido descritos como bom e agradável.

A época de colheita decorre normalmente na primeira quinzena de Outubro. É uma variedade com um período de conservação de 4 a 5 meses em frio (Ferreira, 1994).



Figura 1.1 - Maçã ‘Bravo de Esmolfe’.

Para melhorar os resultados no cultivo das maçãs, há necessidade de utilizar porta-enxertos (variedades vegetais semelhantes que suportam a variedade da maçã que se pretende cultivar). Existe uma infinidade de porta-enxertos disponíveis para utilizar na produção de maçãs, sendo importante definir qual o mais adequado. Estudos sobre a maçã ‘Bravo de Esmolfe’ indicam que os porta-enxertos ananizantes (M9, PAJAM2) são melhores que outros mais vigorosos. Com estes porta-enxertos as macieiras que produzem a maçã ‘Bravo de Esmolfe’ têm um bom comportamento, tornando possível o controlo do vigor, a intensificação cultural, a redução do período inicial improdutivo e a melhoria do calibre e qualidade dos frutos (Ferreira, 1994). No entanto, o conhecimento aprofundado do uso de um porta-enxerto em determinada variedade necessita de experiências em vários locais pedoclimáticos, seguindo uma metodologia cuidada ao longo de vários anos. Na Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral (DRABL) estão a realizar-se estudos nos últimos anos, sobre os porta-enxertos mais adequados à produção da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, no âmbito de projectos de valorização de produtos regionais.

1.1.2 Denominação de origem protegida

A denominação de origem protegida (DOP) foi concedida à maçã ‘Bravo de Esmolfe’ em 1994, pelo despacho nº 58/94 de 20 de Janeiro (Diário da República- II Série, nº 38-15/2/1994). Neste despacho está descrito que:

- obtenção do produto: As regras de instalação e condução dos pomares, as práticas culturais, as substâncias de uso interdito e as condições da colheita (transporte, calibragem e acondicionamento) são as referidas no caderno de especificações.
- características das maçãs:
 - ✓ características referentes a qualidade, classificação, calibre, tolerâncias e apresentação das maçãs deverão obedecer ao disposto no anexo III do regulamento (CEE) nº920/89, da comissão, de 10-4-89.
 - ✓ características organolépticas: cor (epiderme esbranquiçada, eventualmente com manchas avermelhadas, manchada e/ou raiada, de carepa na fossa peduncular, podendo atingir até 20% da epiderme), forma (oblongo-cónica de calibre médio a pequeno), aroma (intenso, agradável e bastante *sui generis*) e sabor (polpa branca, macia, sucosa, doce, com boas qualidades gustativas);

- apresentação comercial: deve apresentar-se pré-embalada e rotulada nos termos da legislação em vigor.

Neste despacho por definição entende-se por maçã ‘Bravo de Esmolfe’ o fruto da cultivar derivada do *Malus domestica* Borch. produzida na área geográfica circunscrita a concelhos pertencentes às regiões agrárias de Trás-os-Montes, Beira Litoral e Beira Interior: Armamar, Lamego, Moimenta da Beira, Penedono, Sernancelhe, Tarouca, Aguiar da Beira, Arganil, Carregal do Sal, Castro Daire, Mangualde, Nelas, Oliveira do Hospital, Penalva do Castelo, Santa Comba Dão, Sátão, S. Pedro do Sul, Tábua, Tondela, Vila Nova de Paiva, Viseu, Belmonte, Celorico da Beira, Covilhã, Fornos de Algodres, Fundão, Gouveia, Guarda, Manteigas, Pinhel, Seia e Trancoso (Figura 1.2).



Figura 1.2- Área geográfica de produção da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ (figura gentilmente cedida pela Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral).

1.1.3 Produção

A maçã ‘Bravo de Esmolfe’ é a variedade regional com maior produção, apesar de ser somente 0,1 % de todas as maçãs produzidas em Portugal. No gráfico da Figura 1.3 está ilustrada a evolução da produção desta variedade desde o ano de 2001 até ao ano de 2004.

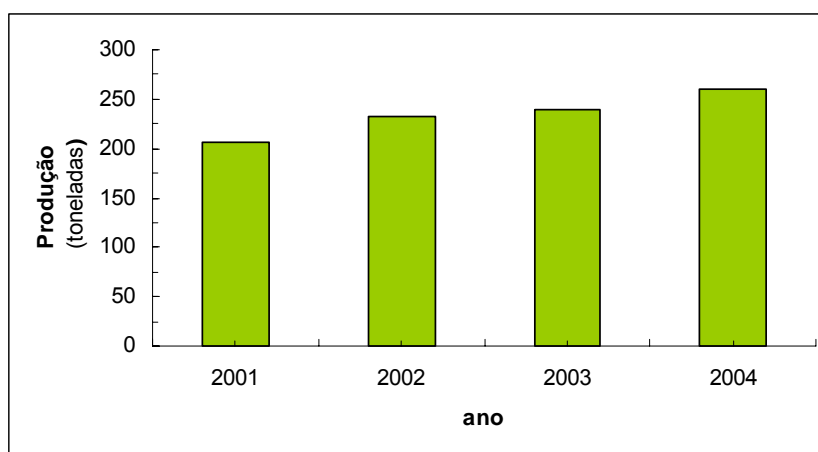


Figura 1.3- Produção da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ do ano 2001 ao ano 2004 (dados gentilmente cedidos pela cooperativa agrícola de Mangualde, CRL).

No ano 2001 foram produzidas 206 toneladas de maçãs ‘Bravo de Esmolfe’. No ano seguinte foram produzidas 233 toneladas de maçãs, um aumento na produção de 12 %. Nos anos 2003 e 2004 foram produzidas 239 toneladas e 259 toneladas respectivamente (Figura 1.3). Ou seja, foi observado um aumento na produção de 20 %, no espaço de três anos. Estes dados indicam a crescente aceitação da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ no mercado nacional.

1.2. METODOLOGIAS DE ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DE MAÇÃS

A análise da composição volátil de maçãs envolve duas fases: a extracção dos compostos voláteis e a separação, identificação e/ou quantificação desses compostos. Para a separação, identificação e/ou quantificação recorre-se normalmente à cromatografia em

fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS). A extracção dos compostos voláteis pode ser efectuada recorrendo a diferentes metodologias. Em função da metodologia seleccionada será definido o modo mais adequado de apresentação da amostra. Os tipos de apresentação da amostra mais utilizados para a análise das maçãs podem dividir-se em dois grupos: maçã(s) fragmentada(s) em maior ou menor grau (cortada em fatias, esmagada, sumo, etc.) e maçã(s) intacta(s).

No primeiro grupo encontram-se os compostos voláteis e não voláteis provenientes da composição da maçã e os formados pela sua manipulação e destruição dos tecidos. Entre estes podem estar presentes compostos potencialmente responsáveis pelo aroma e mesmo pelo sabor (Paillard, 1990). No segundo grupo encontram-se os compostos voláteis e semi-voláteis emitidos pela maçã, os quais podem entrar em contacto com o sistema olfactivo humano. Esta é a fracção responsável pelo aroma percebido na presença do fruto (Paillard, 1990).

A apresentação da amostra como maçã fragmentada é utilizada quando se recorre a metodologias como a destilação e extracção simultânea (SDE), a extracção líquido-líquido (LLE) ou a extracção em fase sólida (SPE), entre outras. Estas metodologias não são hoje em dia muito utilizadas uma vez que exigem uma longa preparação da amostra, o que limita o número de amostras e envolvem múltiplos procedimentos, o que pode provocar perda de alguns analitos e formação de artefactos, influenciando a análise vestigial. Além disso, estas metodologias podem envolver o uso de grandes quantidades de solvente, ao qual estão associados riscos para a saúde e para o ambiente (Augusto *et al.*, 2003). Por vezes a apresentação da amostra como maçã fragmentada é usada em metodologias de análise do espaço de vapor também conhecido por espaço de cabeça, no entanto, estas metodologias normalmente recorrem à apresentação da amostra como maçã intacta. Dentro destas metodologias existem as metodologias de espaço de cabeça estático (SHS), dinâmico (DHS) e a microextracção em fase sólida (SPME) (Augusto *et al.*, 2003). Estas metodologias requerem menor preparação da amostra, são mais rápidas e não usam solventes, permitindo obter um extracto representativo dos compostos que são responsáveis pelo aroma que é detectado pelo sistema olfactivo (Pillonel *et al.*, 2002; Pérès *et al.*, 2003).

Na análise da composição volátil de maçãs, tem-se recorrido frequentemente à metodologia de espaço de cabeça dinâmico (DHS). Nesta metodologia, a amostra é

colocada dentro de um recipiente hermético por onde passa uma corrente de gás que acelera a emissão de compostos voláteis (Figura 1.4, a). Estes compostos são sorvidos por um cartucho (Figura 1.4, a) constituído por um polímero granulado poroso (Tenax GC, Porapak Q ou Chromosorb 150, entre outros) e injectados por desorção térmica (Figura 1.4, b), (Pillonel *et al.*, 2002; Pérès *et al.*, 2003).

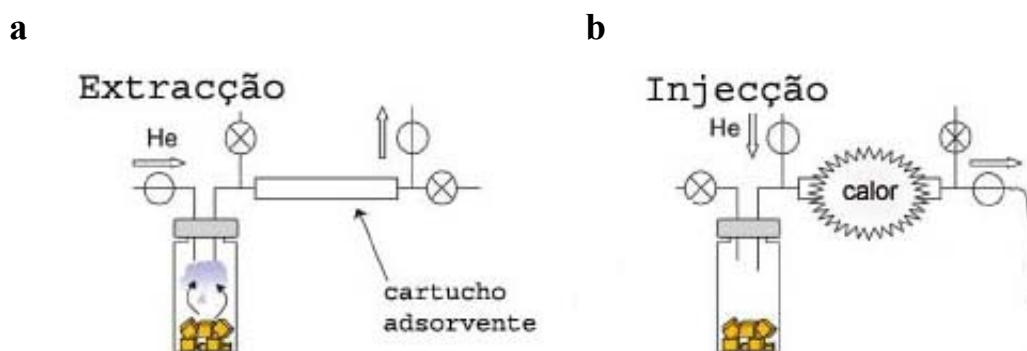


Figura 1.4- Sistema de espaço de cabeça dinâmico (DHS), a) extração dos compostos voláteis por um cartucho adsorvente, b) desorção térmica seguida da injeção dos compostos voláteis (adaptado de Pérès *et al.*, 2003).

Os estudos da composição volátil das maçãs que utilizaram a metodologia de DHS, foram os seguintes:

- análise da alteração dos compostos voláteis do espaço de cabeça da maçã “Bisbee Delicious” em diferentes datas de colheita, foi observado um aumento na quantidade de ésteres e uma diminuição na quantidade de aldeídos com o aumento na data da colheita, a quantidade dos álcoois era variável mas o 2-metil-1-butanol estava apenas presente nas colheitas tardias e o éster acetato de etilo apresentou-se em grandes quantidades nas primeiras colheitas (Mattheis *et al.*, 1991);
- biossíntese de alguns ésteres de acetato em relação à data da colheita e às condições de armazenamento da maçã da variedade “Rome”, foi observado que a quantidade destes ésteres era maior quanto mais tarde era o dia da colheita e que o armazenamento em atmosfera controlada (0,5% O₂, 1% CO₂, 0-1°C) apresentou valores superiores destes ésteres em relação ao armazenamento em atmosfera refrigerada (0-1°C), no entanto, após 6 dias a 25°C observou-se uma diminuição

abrupta nos valores observados nas maçãs armazenadas em atmosfera controlada ao passo que os valores observados nas maçãs armazenadas em atmosfera refrigerada se mantiveram (Fellman e Mattheis, 1995);

- emissão dos compostos voláteis da maçã “Bisbee Delicious” com data de colheita em três períodos distintos, depois de 6 meses de armazenamento a frio (1% O₂, 2% CO₂, 1°C) e a diferentes atmosferas controladas (<1% O₂, 2% CO₂, 1°C), foi observado um aumento no número de ésteres e álcoois e uma diminuição de aldeídos com o aumento da data da colheita e com os dois tipos de armazenamento e uma diminuição na síntese de ésteres para as maçãs armazenadas a baixas concentrações de O₂ (Mattheis *et al.*, 1995);
- efeito do dia da colheita na composição volátil das maçãs “Starkspur Golden” (Vanoli *et al.*, 1995) e “Golden Delicious” (Song e Bangerth, 1996) ao longo do amadurecimento, foram observadas diferenças qualitativas e quantitativas nos diferentes dias de colheita;
- efeito do tratamento com jasmonato de metilo (inibidor da produção de etileno) na composição volátil das maçãs “Summerred” colhidas em diferentes períodos, este tratamento funcionou apenas em maçãs que se encontravam em estado de maturação precoce na colheita (Fan *et al.*, 1997);
- composição volátil das maçãs “Golden Delicious” ao longo do armazenamento a 1°C, depois de tratamento numa câmara termostática controlada a 38°C durante 4 dias, estes autores concluíram que este tratamento a quente aparentemente inibe mas não destrói, ou destrói mas permite a resíntese, do sistema enzimático que catalisa a síntese de compostos voláteis (Fallik *et al.*, 1997);
- efeito do tratamento com 1-metilciclopropeno e jasmonato de metilo (compostos inibidores da produção de etileno) na produção de compostos voláteis das maçãs “Fuji”, ambos os compostos inibem a produção de compostos voláteis mas de forma diferente, por exemplo, a produção do α -farneseno e da 6-metil-5-hepteno-2-ona (produto de oxidação do α -farneseno) é inibida pelo 1-metilciclopropeno ou pela combinação deste com o jasmonato de metilo, no entanto, a produção do α -farneseno é mais sensível ao primeiro (Fan e Mattheis, 1999);
- análise da composição volátil de 2 clones distintos das maçãs “Annurca” (maçã regional do sul de Itália) no dia da colheita e depois do tratamento tradicional que

lhe é dado (colocadas ao sol e salpicadas com água ao longo do dia, durante o tempo necessário (20-30 dias) ao aparecimento de cor vermelha), em ambos os clones estudados o tratamento sofrido pelas maçãs provoca um aumento na quantidade dos compostos voláteis nomeadamente no conteúdo de ésteres e álcoois (Scalzo *et al.*, 2001);

- análise da resposta de certos compostos voláteis das maçãs “Delicious”, “Fuji”, “Braeburn” e “Granny Smith” ao longo do armazenamento em atmosfera controlada, depois de tratadas com filmes comestíveis (Bai *et al.*, 2002);
- composição volátil das maçãs “Fuji” armazenadas por diferentes períodos em quatro atmosferas distintas (este estudo faz uma relação entre a composição volátil, a qualidade e a avaliação sensorial da maçã), estes autores concluíram que os compostos que mais contribuíam para o aroma das maçãs “Fuji” eram o 2-metil-butanoato de etilo, o acetato de 2-metil-butilo e o acetato de hexilo, e que aos 5 meses de armazenamento em atmosfera controlada (10L/m³ O₂, 10L/m³ CO₂, 1°C) observou-se uma maior produção de compostos voláteis, uma firmeza, acidez total e conteúdo de sólidos solúveis superior e maiores concentrações dos compostos 2-metil-butanoato de etilo e acetato de 2-metil-butilo, em comparação com as restantes atmosferas controladas e atmosfera normal a frio estudadas (Echeverría *et al.*, 2003);
- composição volátil das maçãs “Fuji” em relação ao dia da colheita, à atmosfera e ao período de armazenamento, estes autores concluíram que os compostos que mais contribuíam para o aroma das maçãs “Fuji” eram o 2-metil-butanoato de etilo, o acetato de 2-metil-butilo e o acetato de hexilo tanto no dia da colheita como após o armazenamento, no entanto as suas concentrações eram muito dependentes das condições de armazenamento e especialmente da data da colheita (Echeverría *et al.*, 2004).

Para além das metodologias de DHS aqui referidas há, ainda, a salientar a utilização da microextração em fase sólida na análise da composição volátil do espaço de cabeça de maçãs. Esta metodologia começou a ser utilizada a partir da década de 90, fase em que começou a ser comercializada.

1.3. MICROEXTRACÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)

A metodologia de SPME surgiu em 1990, proposta por Arthur e Pawliszyn como uma metodologia de extracção para a análise de poluentes em águas. Com o decorrer do tempo, a microextracção em fase sólida começou a ser amplamente utilizada devido às suas vantagens: simplicidade de utilização, rapidez e reduzido custo, não envolvendo a utilização de solventes orgânicos (Pillonel *et al.*, 2002; Augusto *et al.*, 2003). Tal como as outras metodologias de análise do espaço de cabeça, esta metodologia possui a vantagem de permitir a análise dos compostos voláteis e semi-voláteis perceptíveis pelo sistema olfactivo.

Na metodologia de SPME os compostos são directamente extraídos e concentrados por um revestimento que é colocado em contacto com a matriz a analisar. Este revestimento pode encontrar-se a revestir um suporte sólido de sílica fundida (Figura 1.5-A), depositado nas paredes de um pequeno tubo (Figura 1.5-B), a revestir um recipiente de amostragem (Figura 1.5-C), à superfície de partículas suspensas na solução para análise (Figura 1.5-D), depositada sobre um agitador magnético (Figura 1.5-E) ou sobre um disco ou membrana (Figura 1.5-F) (Pawliszyn, 2000).

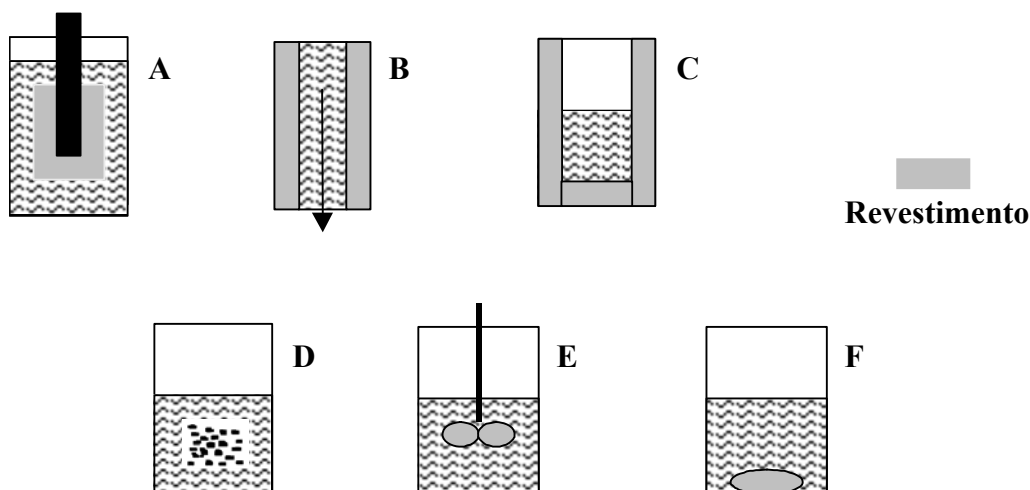


Figura 1.5- Apresentações possíveis do revestimento usado em SPME. A-fibra; B-tubo; C- recipiente de amostragem; D-partículas em suspensão; E-agitador; F-disco ou membrana (Pawliszyn, 2000).

As apresentações mais utilizadas e exploradas na teoria e na prática são aquelas em que o revestimento se encontra depositado no interior de um tubo ou na superfície de uma fibra de sílica fundida (Figura 1.6), sendo esta última a usada neste trabalho.

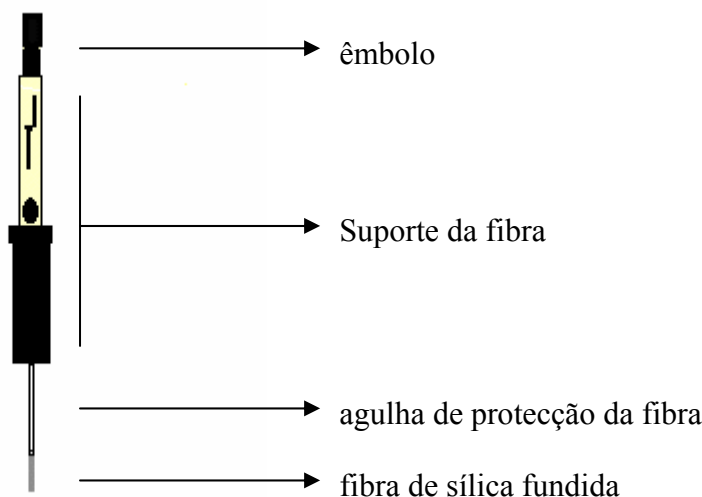


Figura 1.6- Seringa de SPME.

A extracção dos compostos pode ocorrer por imersão do revestimento da fibra de SPME numa amostra líquida ou por contacto desta com o espaço de cabeça de amostras sólidas, líquidas e/ou gasosas. A Figura 1.7 esquematiza o processo de extracção por contacto da fibra de SPME com o espaço de cabeça de amostras sólidas. O primeiro passo é colocar a amostra num recipiente fechado durante o tempo necessário para a promoção dos compostos voláteis para o espaço de cabeça (Figura 1.7- passo 1). O segundo passo consiste na exposição da fibra de SPME o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, por definição, os potenciais químicos dos analitos serem iguais nas três fases existentes amostra, espaço de cabeça e revestimento da fibra de SPME (Figura 1.7- passo 2), (Górecki e Pawliszyn, 1997). O último passo é a desorção térmica dos compostos extraídos pelo revestimento da fibra de SPME para posterior separação, identificação e/ou quantificação (Figura 1.7- passo 3). Este processo de extracção por contacto da fibra de SPME com o espaço de cabeça de amostras sólidas é o mais utilizado nos estudos da composição volátil de maçãs por SPME, tendo sido por isso o usado neste trabalho.

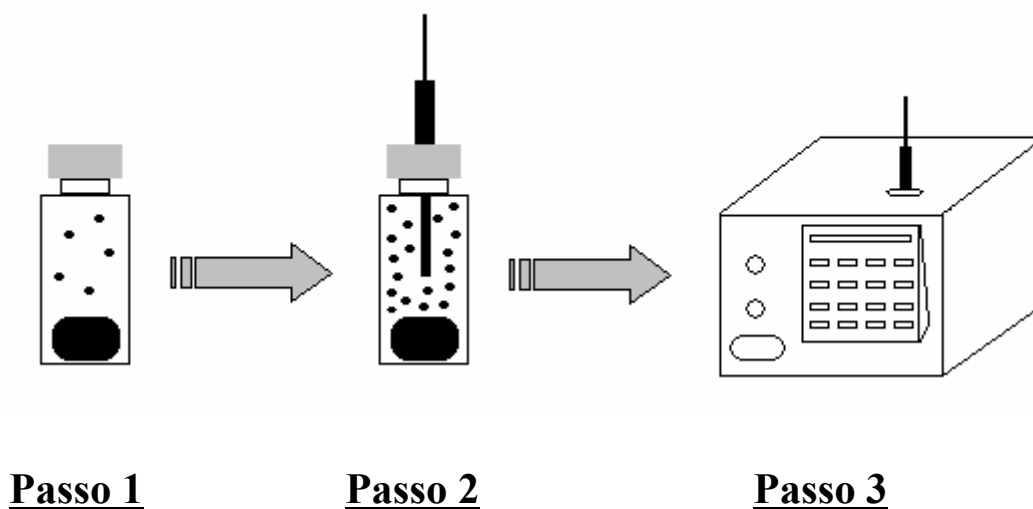


Figura 1.7- Processo de extracção de compostos voláteis por contacto do revestimento da fibra de SPME com o espaço de cabeça da amostra. **Passo 1-** colocação da amostra num recipiente fechado; **Passo 2-** extracção dos compostos com a fibra de SPME; **Passo 3-** desorção da fibra, separação, identificação e/ou quantificação (adaptado de Lord e Pawliszyn, 2000).

O revestimento da fibra de SPME pode apresentar diferentes tipos de composição, a qual é seleccionada de acordo com o tipo de compostos que se pretende analisar. A composição do revestimento da fibra de SPME vai condicionar o modo de extracção dos compostos, sendo este assunto abordado em pormenor nas secções seguintes.

1.3.1 Modos de extracção

A escolha do revestimento da fibra de SPME é um procedimento muito importante, pois cada um possui uma eficiência de extracção distinta para compostos de diferentes características físico-químicas, apresentando também limites de detecção e gamas de linearidade distintas (Kataoka *et al.*, 2000; Lord e Pawliszyn, 2000). Consoante o tipo de revestimento da fibra de SPME pode ter-se uma extracção por absorção ou por adsorção (Figura 1.8).

Numa primeira fase, independentemente da natureza do revestimento, o processo de extracção começa pela adsorção dos analitos à superfície do revestimento. A migração dos

analitos para a superfície ou para o interior do revestimento depende da magnitude do seu coeficiente de difusão (Górecki *et al.*, 1999; Pawliszyn, 2000). Se os coeficientes de difusão dos analitos forem elevados, ocorre a partição total entre o revestimento e a matriz, ou seja, ocorre uma extracção por absorção, onde o revestimento actua como uma espécie de esponja de onde, virtualmente, os analitos podem entrar e sair livremente. Se os coeficientes de difusão forem reduzidos, os analitos permanecerão na superfície do revestimento, ocorrendo uma extracção por adsorção (Pawliszyn, 2000).

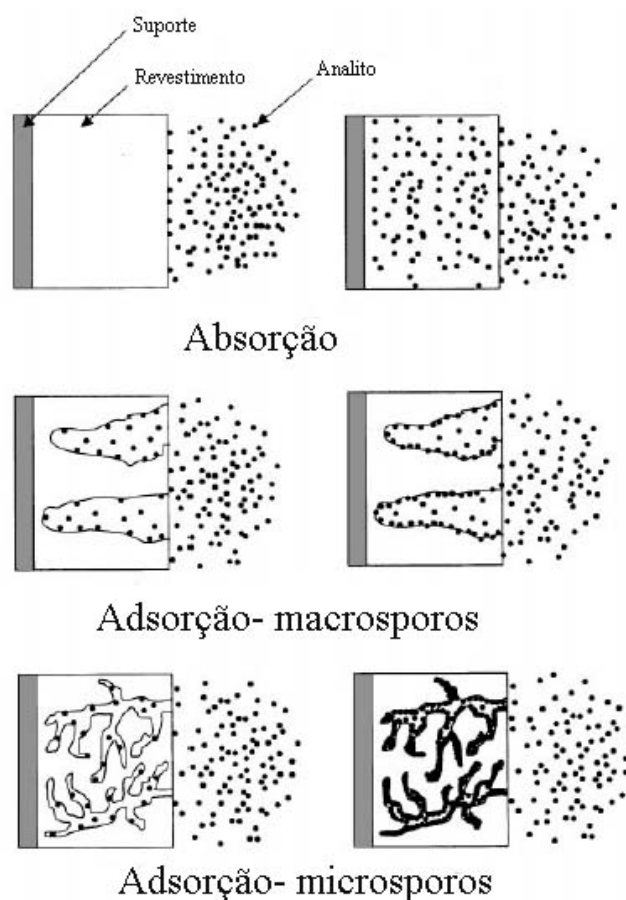


Figura 1.8- Diferentes mecanismos de extracção por SPME: absorção e adsorção (adaptado de Górecki *et al.*, 1999).

Os revestimentos do tipo adsorvente são formados por sólidos porosos ou com elevada área superficial, onde a extracção é efectuada através da sorção dos analitos nos poros internos (microporos, 2-20 Å e mesoporos, 20-500 Å), de menores dimensões, ou externos (macroporos, > 500 Å), de maiores dimensões e que se encontram principalmente

na superfície do material (Figura 1.8). A vantagem dos revestimentos adsorventes está relacionada com a maior selectividade, maior limite de detecção e capacidade para a retenção de compostos polares voláteis. No entanto, apresenta também algumas limitações. Para situações em que a concentração dos analitos é elevada, pode ocorrer a saturação da superfície disponível para adsorção, o que poderá originar relações não lineares entre a concentração dos analitos na matriz e a quantidade extraída. Neste caso, um analito presente em concentrações elevadas pode desalojar outros que se encontrem na superfície do material adsorvente (Górecki *et al.*, 1999; Pawliszyn, 2000).

Os revestimentos absorventes são formados por polímeros líquidos. Este tipo de revestimento apresenta uma importante vantagem em relação aos revestimentos do tipo adsorvente já que a sua resposta apresenta linearidade para uma gama de concentrações de analitos e interferentes superior (Pawliszyn, 2000).

1.3.2 Revestimentos da fibra de SPME

Os revestimentos das fibras de SPME comercialmente disponíveis estão listados na Tabela 1.1, sendo indicado o modo de extracção e a aplicação de cada um.

Tabela 1.1- Modos de extracção e aplicações dos diferentes revestimentos das fibras de SPME existentes no mercado (adaptado de Pillonel *et al.*, 2002)

Revestimento	Modo de extracção	Aplicação
PDMS (100µm)	Absorção	Compostos voláteis
(30µm)		Compostos semi-voláteis apolares
(7µm)		Compostos de alto peso molecular apolares
PA (85 µm)	Absorção	Compostos semi-voláteis polares
PDMS/DVB (65 µm)	Adsorção	Compostos voláteis, aminas, compostos nitroaromáticos
CW/DVB (65 µm)	Adsorção	Compostos polares e álcoois
CAR/PDMS (75 µm)	Adsorção	Compostos de baixo peso molecular e gases
DVB/CAR/PDMS (50 µm) (30 µm)	Adsorção	Compostos voláteis e semi-voláteis

PDMS- polidimetilsiloxano; PA- poliacrilato; DVB- divinilbenzeno; CW- carbowax; CAR- carboxen.

O modo de extracção dos revestimentos polidimetilsiloxano (PDMS) e poliacrilato (PA), baseia-se no mecanismo de absorção. O revestimento PDMS é líquido, ao passo que o revestimento PA é sólido cristalino, tornando-se líquido quando se aumenta a temperatura. Os restantes revestimentos são do tipo combinado, são líquidos com partículas porosas, sendo o seu processo extractivo baseado no mecanismo de adsorção (Górecki *et al.*, 1999).

Estes revestimentos apresentam diferentes polaridades, podendo ser ordenadas por ordem decrescente de polaridade: CW/DVB > PDMS/DVB > PA > DVB/CAR/PDMS > CAR/PDMS > PDMS. De acordo com a Tabela 1.1 verifica-se que existem revestimentos com espessuras diferentes desde 7 µm até 100 µm. Fibras de SPME com revestimentos mais espessos requerem mais tempo para atingir o equilíbrio, mas proporcionam maior sensibilidade devido à grande quantidade de analitos que podem ser extraídos (Kataoka *et al.*, 2000).

1.3.3 Influência das condições experimentais

Os resultados obtidos pela metodologia de SPME são bastante influenciados pelas condições experimentais e pela matriz onde se encontram os analitos. A sensibilidade e reprodutibilidade do método dependem de factores como a temperatura e o tempo de extracção, a agitação, o efeito de “salting out”, o volume e a concentração da amostra, a composição da amostra e o seu pH (Yang e Peppard, 1994; Kataoka *et al.*, 2000; Rocha *et al.*, 2001; Pillonel *et al.*, 2002). Para amostras sólidas é fundamental ter em consideração o tempo e a temperatura de extracção, assim como, o volume e a composição da amostra.

O tempo e a temperatura de extracção são importantes para promover os compostos voláteis para o espaço de cabeça. A composição da amostra compreende não só a textura mas também a uniformidade, estes dois parâmetros são fundamentais para a reprodutibilidade. O volume de amostra deve ser constante, assim como o frasco onde se coloca a amostra que deve ser o mesmo, pois a cinética de extracção é determinada pela capacidade do espaço de cabeça (Górecki e Pawliszyn, 1997).

1.3.4 Estudos sobre a composição volátil das maçãs por SPME

Na última década foram publicados vários trabalhos que reportam a utilização da metodologia de SPME na análise dos compostos voláteis das maçãs. O primeiro estudo publicado sobre a composição volátil das maçãs usando a metodologia de SPME foi efectuado por Matich *et al.* em 1996, em que foi quantificada a emissão de compostos voláteis responsáveis pelo aroma das maçãs “Granny Smith”, armazenadas a 1°C durante 8 meses. Dando uma particular atenção ao α -farneseno devido à sua relação com a queimadura superficial das maçãs (manchas castanhas à superfície da maçã), um problema que tem origem nos longos períodos de armazenamento a frio. Estes autores fazem uma comparação entre a metodologia de SPME (usando uma fibra de polidimetilsiloxano, 100 μ m de espessura) e a metodologia de DHS (usando uma coluna de vidro de 4 mm de diâmetro com 0,3 g de Tenax-TA (60/80)) aplicadas a amostras de maçãs intactas. Foi verificado que a fibra de SPME permitia uma maior absorção de compostos voláteis com maior peso molecular. As áreas cromatográficas obtidas em SPME para compostos com MM entre 60 e 172 correspondiam entre 5 a 20% das áreas cromatográficas obtidas em DHS. Para compostos com MM entre 172 e 204 a diferença observada nas áreas cromatográficas das duas metodologias era menor, ou seja, em SPME observou-se um aumento na área cromatográfica com o aumento da MM. Para compostos com MM superior a 204 as áreas cromatográficas obtidas em SPME eram superiores às áreas cromatográficas obtidas em DHS. O mesmo estudo refere, ainda, que os compostos de maior peso molecular como o butanoato de hexilo, o 2-metil-butanoato de hexilo e o α -farneseno, demoravam tempos superiores a 90 minutos a atingir o equilíbrio entre as maçãs, o espaço de cabeça e o revestimento da fibra de SPME, ao passo que os compostos de baixo peso molecular como o butanoato de etilo e o butanoato de propilo, não demoravam mais de 5 a 10 minutos.

Podem-se, ainda realçar as seguintes publicações que empregam a metodologia de SPME para a extracção dos compostos voláteis das maçãs:

- optimização da metodologia de SPME combinada com a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa em tempo de voo (GC-TOFMS), como proposta de um sistema rápido de análise dos compostos voláteis das maçãs “Golden Delicious”, (Song *et al.*, 1997);

- formação de compostos voláteis e qualidade das maçãs durante o desenvolvimento da queimadura superficial nas variedades “Red Delicious”, “McIntosh”, “Empire” e “Gala”, estes autores observaram um aumento nos valores do α -farneseno com a proximidade da senescência e que as variedades susceptíveis à queimadura superficial (“Red Delicious” e “McIntosh”) apresentavam maiores quantidades de α -farneseno do que as variedades resistentes à queimadura superficial (“Empire” e “Gala”), no entanto, não é claro como altos valores de α -farneseno numa determinada variedade influencia a queimadura superficial (Paliyath *et al.*, 1997);
- identificação de compostos voláteis que atraem a larva da mosca da maçã *Rhagoletis pomonella* nas variedades “Red Delicious”, “McIntosh”, “Empire”, “Crispin” e “Cortland” (Zhang *et al.*, 1999);
- identificação de compostos voláteis de maçãs da variedade “Bohnäpfel” infestadas pela larva da mosca da maçã *Rhagoletis pomonella* (Hern e Dorn, 2001);
- influência do uso de inibidores de formação do etileno nas maçãs da variedade “Anna”, foi observado um aumento nos ésteres de acetato e butanoato e uma diminuição de álcoois e aldeídos durante o amadurecimento das maçãs não tratadas, as maçãs tratadas com o inibidor 1-metilciclopropeno mantiveram os valores dos álcoois, aldeídos e da β -damascenona, uma avaliação sensorial deu preferência às maçãs tratadas com o inibidor (Lurie *et al.*, 2002);
- influência de ésteres de acetato no desenvolvimento do fungo patogénico *Botrytis cinerea* em maçãs da variedade “Golden Delicious” (Filonow, 2002);
- distinção de diferentes variedades de maçãs “Piflora”, “Pinova”, “Renora” e “Florina” recorrendo à aplicação da quimiometria às áreas cromatográficas obtidas para os composto voláteis identificados, as diferentes variedades apresentavam perfis voláteis distintos, especialmente nas quantidades dos compostos acetato de butilo, butanoato de etilo, 2-metil-1-butanol, acetato de etilo e 6-metil-5-hepteno-2-ol (Schulz *et al.*, 2003);
- estudo *in situ* da variação sazonal dos compostos voláteis das maçãs das variedades “Golden Delicious” e “Maigold” durante o crescimento das maçãs (início de Junho até meio Setembro), foi observada uma forte tendência na quantidade de compostos voláteis identificados durante o período de análise em ambas as variedades, grandes quantidades de compostos voláteis foram detectados no fim de Junho, tendo-se

verificado uma diminuição até não se verificar qualquer emissão de compostos voláteis, mais tarde entre Agosto e Setembro foi observado um novo aumento nas quantidades de compostos voláteis (Hern e Dorn, 2003);

- relação do número total de ésteres e do α -farneseno em 13 variedades diferentes de maçãs, a análise estatística das quantidades de ésteres e α -farneseno permitiu correlacionar estes compostos com a cor de pele das variedades estudadas (Young *et al.*, 2004);
- avaliação das potencialidades de um nariz electrónico para detectar alterações no perfil volátil das maçãs durante o armazenamento e comparação com a aplicabilidade da metodologia de SPME (Saevels *et al.*, 2004).

Na realização destes estudos foram usados diferentes revestimentos: PDMS 100 μ m de espesura, PDMS/DVB 65 μ m de espesura (Filonow, 2002; Saevels *et al.*, 2004) e CAR/PDMS 75 μ m de espesura (Lurie *et al.*, 2002; Schulz *et al.*, 2003). Os resultados obtidos nestes estudos não são similares, tendo o número e o tipo de compostos identificados sido diferentes em todos eles, mesmo quando se usava o mesmo revestimento, pois a preparação da amostra e/ou as condições de análise eram diferentes. Os estudos que usaram o revestimento PDMS foram efectuados em maçãs intactas, os que usaram o revestimento CAR/PDMS foram efectuados em maçãs esmagadas e no caso do revestimento PDMS/DVB um estudo foi realizado com a maçã intacta (Saevels *et al.*, 2004) e o outro com a maçã cortada em fatias (Filonow, 2002). As condições de análise por GC foram também em todos os estudos diferentes (colunas diferentes e programas diferentes de temperatura do forno).

Young *et al.* (2004) usou o revestimento PDMS 100 μ m de espesura, depois de ter testado os revestimentos PDMS/DVB, CAR/PDMS e PA, pois era esse revestimento que permitia uma melhor extracção de ésteres e do α -farneseno, os compostos de interesse do estudo em causa.

1.4. COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DAS MAÇÃS

Os vários estudos publicados sobre a caracterização dos compostos voláteis das maçãs permitem saber que são produzidos pelas maçãs cerca de 300 compostos voláteis, dos quais apenas algumas dezenas são responsáveis pelo seu aroma característico (Dimick e Hoskin, 1981; Paillard, 1990; Dixon e Hewett, 2000).

Os compostos identificados dependem bastante da metodologia aplicada e do tipo de apresentação de amostra usada (maçã intacta e fragmentada em maior ou menor grau). No caso de se usar a maçã fragmentada em maior ou menor grau (cortada em fatias, esmagada, sumo, etc.) tem que se ter em consideração que estão presentes compostos que têm origem no fruto e ainda aqueles formados durante os tratamentos sofridos pela amostra, tais como, compostos resultantes de reacções de oxidação e/ou hidrólise (Paillard, 1990). Na Tabela 1.2 estão indicados os compostos identificados em diferentes variedades de maçãs, organizados por famílias de compostos e pela extensão da sua cadeia carbonada. Estes compostos foram identificados recorrendo a diferentes metodologias de análise divididas, quando possível, apenas em dois grupos: a análise de maçãs recorrendo a metodologias que recorrem à extracção com solventes como a LLE, a SDE, a SPE, entre outras, e a análise do espaço de cabeça de maçãs recorrendo a metodologias como a SHS, DHS e SPME. No primeiro grupo a maçã apresenta-se fragmentada (sumo) e no segundo grupo a maçã pode apresentar-se fragmentada em maior ou menor grau ou ainda intacta.

Da Tabela 1.2 fazem parte 276 compostos identificados em diferentes variedades de maçãs, dos quais 110 ésteres, 48 álcoois, 26 aldeídos, 15 cetonas, 41 ácidos, 7 éteres, 18 hidrocarbonetos, 9 compostos terpénicos, 1 norisoprenóide e 1 lactona. Os ésteres de cadeia alifática não substituída são quantitativamente os compostos mais importantes, estando a sua quantidade dependente do maior ou menor número de álcoois e ácidos presentes nas maçãs (Paillard, 1990; Knee, 1993). Os álcoois foram identificados nos dois grupos de análise, mas os álcoois de cadeia longa foram, na sua maioria, identificados nas metodologias que recorrem à extracção com solventes. Os ácidos também foram identificados, em grandes quantidades especialmente nestas metodologias, o que pode estar relacionado com a diminuição dos ésteres por hidrólise (Paillard, 1990).

Tabela 1.2 – Compostos identificados em diferentes variedades de maçãs recorrendo a diferentes metodologias (E- análise de maçãs recorrendo a metodologias que recorrem à extracção com solventes.; V- análise do espaço de cabeça de maçãs).

Composto	ref	Metodologia de análise	Composto	ref	Metodologia de análise
Ésteres					
C₂			C₇		
Formato de metilo	1), 2)	E; V	Acetato de 2-metilbutilo	1), 2)	E; V
C₃			Acetato de 3-metilbutilo	1), 2)	E; V
Acetato de metilo	1), 2)	E; V	Acetato de 3-metil-2-butenilo	3)	V
Formato de etilo	1), 2)	E; V	Acetato de pentilo	1), 2)	E; V
C₄			Butanoato de isopropilo	1), 2)	V
Acetato de etilo	1), 2)	E; V	Butanoato de propilo	1), 2)	E; V
Formato de propilo	1), 2)	V	Formato de hexilo	1), 2)	V
Propanoato de metilo	1), 2)	V	Hexanoato de metilo	1), 2)	E; V
C₅			2-Metilbutanoato de etilo	1), 2)	E; V
Acetato de propilo	1), 2)	E; V	3-Metilbutanoato de etilo	1), 2)	V
Butanoato de metilo	1), 2)	E; V	Metilpropanoato de propilo	1), 2)	V
Formato de butilo	1), 2)	V	Pentanoato de etilo	1), 2)	E; V
Formato de 2-metilpropilo	1), 2)	V	Propanoato de butilo	1), 2)	E; V
Hidroxi-propanoato de etilo	1)	—	Propanoato de 2-metilpropilo	1), 2)	V
Metilpropanoato de metilo	1), 2)	V	C₈		
Propanoato de etilo	1), 2)	E; V	Acetato de benzilo	1), 2)	E
C₆			Acetato de (E)-2-hexenilo	2), 3)	E; V
Acetato de butilo	1), 2)	E; V	Acetato de (Z)-3-hexenilo	2), 4)	E; V
Acetato de 1-metilpropilo	1), 2)	V	Acetato de hexilo	1), 2)	E; V
Acetato de 2-metilpropilo	1), 2)	E; V	Butanoato de butilo	1), 2)	E; V
Butanoato de etilo	1), 2)	E; V	Butanoato de 2-metilpropilo	1), 2)	E; V
(E)-2-Butenoato de etilo	1), 2)	E	Hexanoato de etilo	1), 2)	E; V
Formato de pentilo	1), 2)	E	3-Hidroxi-butanoato de butilo	1), 2)	E
2-Metilbutanoato de metilo	2), 6)	E; V	2-Metilbutanoato de propilo	1), 2)	E; V
3-Metilbutanoato de metilo	1), 2)	V	Metilpropanoato de butilo	1), 2)	V
Metilpropanoato de etilo	1), 2)	V	2-metilpropanoato de 2metilpropilo	6)	V
Pentanoato de metilo	1)	—	Pentanoato de propilo	1), 2)	E; V
Propanoato de propilo	1), 2)	E; V	Propanoato de 2-metilbutilo	1), 2)	E; V
			Propanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	V

Propanoato de pentilo	1), 2)	E; V	Heptanoato de butilo	1)	—
C₉			Hexanoato de 2-metilbutilo	1), 2)	E; V
Acetato de heptilo	1), 2)	V	Hexanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	V
Butanoato de 2-metilbutilo	1), 2)	E; V	Hexanoato de pentilo	1), 2)	E; V
Butanoato de 3-metilbutilo	x	E; V	2-Metilbutanoato de hexilo	1), 2)	E; V
Butanoato de pentilo	1), 2)	E; V	3-Metilbutanoato de hexilo	9)	V
Heptanoato de etilo	1)	—	Nonanoato de etilo	1), 2)	E
Hexanoato de propilo	1), 2)	E; V	Octanoato de propilo	6)	V
2-Metilbutanoato de butilo	1), 2)	E; V	Pentanoato de hexilo	1), 2)	V
2-Metilbutanoato de etilo	1)	—	C₁₂		
2-Metilbutanoato de 2-metilpropilo	6)	V	Acetato de decilo	1)	—
Metilpropanoato de pentilo	1)	—	Butanoato de octilo	9)	V
Pentanoato de butilo	1), 2)	V	(<i>E,Z</i>)-2,4-Decadienoato de etilo	1), 2)	E
Propanoato de hexilo	1), 2)	E; V	Decanoato de etilo	1), 2)	E
C₁₀			(<i>Z</i>)-4-Decenoato de etilo	1), 2)	E
Acetato de 2-feniletilo	1), 2)	E	Hexanoato de hexilo	1), 2)	E; V
Acetato 3-hidroxi-(<i>Z</i>)-5-octenilo	1), 2)	E	2-Metilbutanoato de heptilo	1), 2)	V
Acetato de 3-hidroxiocetilo	1), 2)	E	Octanoato de butilo	1), 2)	E
Acetato de (<i>Z,Z</i>)-3,5-octadienilo	1), 2)	E	Octanoato de 2-metilpropilo	1)	—
Acetato de (<i>E,Z</i>)-3,5-octadienilo	1), 2)	E	C₁₃		
Acetato de octilo	1), 2)	V	Octanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	E
Butanoato de hexilo	1), 2)	E; V	Octanoato de pentilo	1), 2)	E
Heptanoato de propilo	1)	—	C₁₄		
Hexanoato de butilo	1), 2)	E; V	Decanoato de butilo	1), 2)	E
Hexanoato de 2-metilpropilo	9)	V	Dodecanoato de etilo	1), 2)	E
Hexanoato de butilo	1)	—	Octanoato de hexilo	1), 2)	E; V
2-Metilbutanoato de 2-metilbutilo	1), 2)	E; V	C₁₅		
3-Metilbutanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	V	Decanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	E
2-Metilbutanoato de pentilo	1), 2)	E; V	Decanoato de pentilo	1), 2)	E
Metilpropanoato de hexilo	1), 2)	V	C₁₆		
Octanoato de etilo	1), 2)	E; V	Decanoato de hexilo	1)	—
(<i>E</i>)-2-Octenoato de etilo	1), 2)	E	Dodecanoato de butilo	1)	—
Pentanoato de 3-metilbutilo	1), 2)	E	C₁₈		
C₁₁			Dodecanoato de hexilo	1)	—
Acetato de nonilo	1)	—			
<hr/> Álcoois					
C₁			C₂		
Metanol	1), 2)	E; V	Etanol	1), 2)	E; V

C ₃			2-Metil-1-pentanol	1), 2)	V
Metil-etanol	1)	—	3-Metil-1-pentanol	6)	V
1-Propanol	1), 2)	E; V	2-Metil-2-pentanol	1), 2)	E
2-Propanol	1), 2)	E; V	4-Metil-2-pentanol	10)	V
C ₄			C ₇		
1-Butanol	1), 2)	E; V	2-Etil-1-hexanol	3)	V
2-Butanol	1), 2)	V	2-Feniletanol	1), 2)	E
3-Penteno-2-ol	9)	V	Heptanol	1), 2)	E
2-Metil-1-propanol	1), 2)	E; V	2-Heptanol	1)	—
2-Metil-2-propanol	1), 2)	V	C ₈		
C ₅			6-Metil-5-hepteno-2-ol	1), 2)	E
2-Metil-1-butanol	1), 2)	E; V	Etilhexanol	1)	—
3-Metil-1-butanol	1), 2)	E; V	Octanol	2); 9)	E; V
2-Metil-2-butanol	1), 2)	E; V	2-Octanol	1)	—
3-Metil-2-butanol	1), 2)	V	3-Octanol	1)	—
1-Pentanol	1), 2)	E; V	Octano-1,3-diol	1), 2)	E
2-Pentanol	1), 2)	E	(E,Z),(Z,Z)-3,5-Octadieno-1-ol	1), 2)	E
3-Pentanol	1)	—	3-Octenol	1)	—
4-Pentanol	1)	—	(E)-5-Octeno-1,3-diol	1), 2)	E
3-Penteno-1-ol	4)	V	(Z)-5-Octeno-1-ol	1), 2)	E
C ₆			C ₉		
1-Hexanol	1), 2)	E; V	Nonanol	1), 2)	E
2-Hexanol	1), 2)	E	C ₁₀		
(E)-2-Hexeno-1-ol	1), 2)	E; V	Decanol	1), 2)	E
(Z)-3-Hexeno-1-ol	1), 2)	E	C ₁₁		
1-Hexeno-3-ol	1)	—	Undecanol	1), 2)	E
5-Hexenol	1)	—	C ₁₂		
2-Metil-2,4-pentanodiol	3)	V	Dodecanol	1), 2)	E

Aldeídos

C ₁			C ₄		
Formaldeído	1), 2)	E	Butanal	1), 2)	E; V
C ₂			2-Butenal	1)	—
Acetaldeído	1), 2)	E; V	Metilpropanal	1), 2)	E
C ₃			Metilpropenal	1), 2)	V
2-oxopropanal	1)	—	C ₅		
Propanal	1), 2)	E; V	Furfural (2-furanocarboxaldeído)	2); 7)	E; V
2-Propenal	1)	—	2-Metil-1-butanal	1), 2)	E
			3-Metil-1-butanal	1), 2)	E; V

2-Metil-2-butenal	1), 2)	V	Octanal	1), 2)	V
Pentanal	1), 2)	E; V	C ₉		
C ₆			Nonanal	1), 2)	E; V
Hexanal	1), 2)	E; V	C ₁₀		
(E)-2-Hexenal	1), 2)	E; V	Decanal	1), 2)	E; V
(Z),(E)-3-Hexenal	1), 2)	E; V	C ₁₁		
C ₇			Undecanal	1), 2)	E
Benzaldeído	1), 2)	V	C ₁₂		
Heptanal	1), 2)	E; V	Dodecanal	1), 2)	E
(E)-2-Heptenal	1), 2)	E			
C ₈					
Fenilacetaldéido	1), 2)	E			

Cetonas

C ₃			2-Hexanona	1)	—
2-Propanona	1), 2); 3)	V	C ₇		
Butanona	1), 2)	E; V	2-Heptanona	1), 2)	E
3-Hidroxibutanona	1), 2)	E	3-Heptanona	1)	—
C ₄			4-Heptanona	1)	—
Butanediona	1), 2)	E	C ₈		
C ₅			1-Feniletanona	1), 2)	E
2-Pentanona	1), 2)	E; V	6-Metil-5-hepteno-2-ona	2); 3)	E; V
3-Pentanona	1), 2)	E	2-Octanona	1)	—
C ₆			C ₉		
4-Metil-pentano-2-ona	1)	—	7-Metil-4-octanona	1), 2)	E

Ácidos

C ₁			Ácido pentanóico	1), 2)	E; V
Ácido fórmico	1), 2)	E; V	Ácido pentenóico	1)	—
C ₂			C ₆		
Ácido acético	1), 2)	E; V	Ácido benzoico	1), 2)	E
C ₃			Ácido hexanóico	1), 2)	E; V
Ácido propanóico	1), 2)	E; V	Ácido (E)-2- hexenóico	1), 2)	E
C ₄			Ácido 4-metil-pentanóico	1)	—
Ácido butanóico	1), 2)	E; V	C ₇		
Ácido metilpropanóico	1), 2)	E	Ácido heptanóico	1), 2)	E
C ₅			Ácido 3-heptenóico	1)	—
Ácido 2-metilbutanóico	1), 2)	E	C ₈		
Ácido 3-metilbutanóico	1), 2)	E	Ácido octanóico	1), 2)	E; V

Ácido 3-octenóico C ₉	1)	—	Ácido tetradecenóico C ₁₅	1)	—
Ácido nonanóico	1), 2)	E	Ácido pentanóico	1)	—
Ácido 3-nonenóico C ₁₀	1)	—	Ácido pentenóico C ₁₆	1)	—
Ácido decanóico	1), 2)	E	Ácido hexadecanóico	1)	—
Ácido decenóico C ₁₁	1)	—	Ácido hexadecenóico C ₁₇	1)	—
Ácido undecanóico	1), 2)	E	Ácido heptadecanóico	1)	—
Ácido undecenóico C ₁₂	1)	—	Ácido heptadecenóico C ₁₈	1)	—
Ácido dodecanóico	1), 2)	E	Ácido octadecanóico	1)	—
Ácido dodecenóico C ₁₃	1)	—	Ácido octadecenóico	1)	—
Ácido tridecanóico	1)	—	Ácido octadecadienóico	1)	—
Ácido tridecenóico C ₁₄	1)	—	Ácido octadecatrienóico C ₁₉	1)	—
Ácido tetradecanóico	1)	—	Ácido nonadecanóico	1)	—
			Ácido nonadecenóico	1)	—

Éteres

C ₅			1,1-Dietoxipropano	1), 2)	E
1-Etoxi-1-metoxietano C ₆	1), 2)	E	C ₈		
1,1-Dietoxietano	1), 2)	E	1-Butoxi-1-etoxietano	1), 2)	E
2,4,5-Trimetil-1,3-dioxolano C ₇	1), 2)	E	C ₉		
1-Etoxi-1-propoxietano	1), 2)	E	1-Etoxi-1-(2-metilbutoxi)etano	1), 2)	E

Hidrocarbonetos

C ₂			Tolueno	1), 2)	V
Etano	1), 2)	E	C ₈		
Etileno	1), 2)	E; V	Etilbenzeno	1), 2)	V
C ₆			2-Metilnaftaleno	1), 2)	E
Benzeno	1), 2)	V	Undecano	1), 2)	V
Hexano	1), 2)	V	C ₉		
Octano	1), 2)	V	Nonano	1), 2)	V
Octeno	1), 2)	V	C ₁₀		
C ₇			Decano	1), 2)	V
Heptano	1), 2)	V	4-Metoxialilbenzeno	6)	V
Hepteno	1), 2)	V			

C ₁₁			C ₁₄		
1-Metilnaftaleno	1), 2)	E	Tetradecano	1), 2)	E
C ₁₃					
Tridecano	1), 2)	E; V			
Compostos <i>Terpénicos</i>					
C ₁₀ - monoterpenóides			Óxido de Linalol	1), 2)	E
Cânfora	1), 2)	E	α- Pineno	1), 2)	V
Citronelol	1)	—	α- Terpineol	1), 2)	E
D-Limoneno	8)	V	C ₁₅ - sesquiterpenóides		
Linalol	1), 2)	E	α- Farneseno	1), 2)	E; V
Geraniol	1), 2)	E			
Norisoprenóides					
C ₁₃					
β-damascenona	5)	—			
Lactonas					
C ₈					
δ- Octalactona	9)	V			

ref: ¹⁾ Dimick e Hoskin, 1981; ²⁾ Paillard, 1990; ³⁾ Mattheis *et al.*, 1991; ⁴⁾ Vanoli *et al.*, 1995; ⁵⁾ Roberts e Acree, 1995; ⁶⁾ Song e Bangerth, 1996; ⁷⁾ Fan *et al.*, 1997; ⁸⁾ Fallik *et al.*, 1997; ⁹⁾ Scalzo *et al.*, 2001; ¹⁰⁾ Echeverría *et al.*, 2003.

Os aldeídos alifáticos de cadeia curta identificados nas metodologias de análise do espaço de cabeça geralmente estão acompanhados do álcool correspondente. O acetaldeído está associado a maçãs em estado de maturação precoce e também surge como produto de fermentação normalmente identificado quando ocorrem alterações no fruto, por exemplo em condições de armazenamento desfavoráveis. Foram também identificados aldeídos como o hexanal, o 2-hexenal e o 3-hexenal, os quais têm sido referenciados como estando associados à ruptura dos tecidos da maçã (Paillard, 1990; Knee, 1993). É defendido que a emissão de voláteis quando se verifica ruptura dos tecidos da maçã tem origem na via biossintética da lipoxigenase, ao passo que a emissão de voláteis em frutas intactas tem origem na β- oxidação (Dixon e Hewett, 2000).

Foram identificadas algumas cetonas na maioria nas metodologias que recorrem à extracção com solventes. No entanto, a acetona, a butanona e a pentanona foram encontradas nas metodologias de análise do espaço de cabeça. Por sua vez, a 6-metil-5-hepteno-2-ona foi apenas identificada nas análises do espaço de cabeça.

Os éteres apenas foram identificados nas metodologias de análise que recorrem à extracção com solventes e apenas por um autor (Paillard, 1990). Os hidrocarbonetos também foram identificados. Alguns estão associados à presença de poluentes como o nonano, o benzeno e o etilbenzeno. O etileno, conhecido como a hormona da maturação, foi também identificado pelos dois grupos de análise (Paillard, 1990; Knee, 1993).

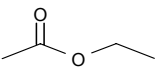
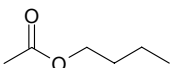
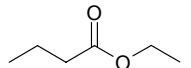
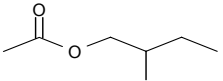
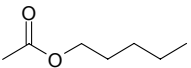
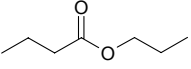
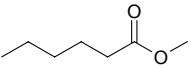
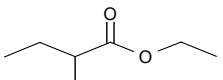
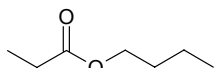
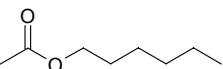
Em relação aos compostos terpénicos, em ambos os grupos foi identificado o α -farneseno, que é um sesquiterpeno característico das frutas pomóideas (Paillard, 1990). Foram identificados nas metodologias de análise que recorrem à extracção com solventes a cânfora, o linalol, o geraniol, o óxido de linalol e o α -terpineol. Nas metodologias de análise do espaço de cabeça foram identificados ainda o limoneno e o α -pineno.

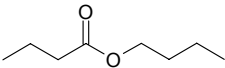
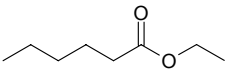
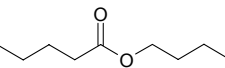
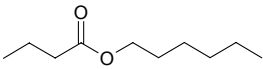
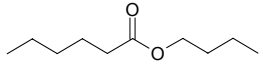
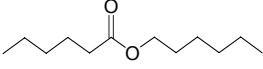

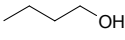
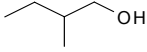
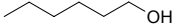

De todos estes compostos identificados, apenas alguns contribuem individualmente para o aroma das maçãs. Na Tabela 1.3 estão representados alguns dos compostos identificados em diferentes variedades de maçãs que estão directamente relacionados com o aroma das maçãs. Estes compostos encontram-se presentes em concentrações superiores ao seu limite de percepção sensorial tornando-se, por isso, compostos designados de potencial impacto no aroma das maçãs.


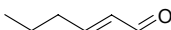
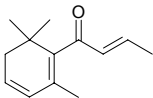
O limite de percepção sensorial (L.P.S.) é definido como a concentração mais baixa a que um composto pode ser reconhecido pelo seu aroma, não confundir com o limite de detecção sensorial que é definido como a concentração mais baixa a que o composto é detectado mas não é ainda reconhecido pelo seu aroma. O valor do limite de percepção sensorial está dependente da sua pressão de vapor, sendo por isso afectado pela temperatura e pelo meio. É também influenciado pelo procedimento do ensaio que o calculou e pelo desempenho do painel sensorial. A interacção com outros compostos de aroma pode resultar num grande aumento do valor do limite de percepção sensorial. A dependência destes factores do limite de percepção sensorial leva a que por vezes se encontrem discrepâncias nos valores encontrados na literatura (Belitz *et al.*, 2004).

A contribuição de cada composto da Tabela 1.3 para o aroma das maçãs vai depender da concentração a que se encontra presente e do valor do seu limite de percepção sensorial. Ou seja, para diferentes variedades o mesmo composto não contribui de forma igual para o aroma pois a sua concentração pode ser diferente. Como é o caso do composto acetato de hexilo presente nas variedades de maçãs “Elstar” e “Cox Orange”, a sua concentração é respectivamente 5,6 $\mu\text{g/Kg}$ e 1,5 $\mu\text{g/Kg}$, ou seja, o acetato de hexilo tem

Tabela 1.3 – Compostos de impacto no aroma das maçãs: estrutura química, descritores de aroma e respectivos limites de percepção sensorial (L.P.S.), (Paillard, 1990; Vanoli *et al.*, 1995; Roberts e Acree, 1995; Flavors & Fragrances, 2001-2002).

Nome	Estrutura	Descritor de aroma	L.P.S. ^{a)} (ppm)
Ésteres			
C₄			
Acetato de etilo C ₄ H ₈ O ₂		ananás; frutado; solvente	0,005 ²⁾
C₆			
Acetato de butilo C ₆ H ₁₂ O ₂		pêra; picante	0,066 ¹⁾²⁾
Butanoato de etilo C ₆ H ₁₂ O ₂		ananás; frutado; banana	0,001 ¹⁾²⁾
C₇			
Acetato de 2-metil-butilo C ₇ H ₁₄ O ₂		maçã, banana, solvente	0,005 ²⁾
Acetato de pentilo C ₇ H ₁₄ O ₂		maçã; banana; ananás; terra	0,005 ¹⁾²⁾
Butanoato de propilo C ₇ H ₁₄ O ₂		ananás; damasco	0,018 ²⁾
Hexanoato de metilo C ₇ H ₁₄ O ₂		ananás; frutado	0,087 ¹⁾
2-Metilbutanoato de etilo C ₇ H ₁₄ O ₂		maçã; ameixa; frutado; verde	0,0001 ¹⁾²⁾
Propanoato de butilo C ₇ H ₁₄ O ₂		ananás; frutado	0,025 ¹⁾
C₈			
Acetato de hexilo C ₈ H ₁₆ O ₂		maçã; pêra; doce; floral	0,002 ¹⁾²⁾

Butanoato de butilo $C_8H_{16}O_2$		maçã; pêra; ananás	—
Hexanoato de etilo $C_8H_{16}O_2$		maçã; ananás; frutado; fresco; doce	0,001 ²⁾
C₉ Pentanoato de butilo $C_9H_{18}O_2$		maçã; framboesa	—
C₁₀ Butanoato de hexilo $C_{10}H_{20}O_2$		ananás; doce	—
Hexanoato de butilo $C_{10}H_{20}O_2$		ananás; frutado;	—
C₁₂ Hexanoato de hexilo $C_{12}H_{24}O_2$		verde; herbáceo	—
Álcoois			
C₂ Etanol C_2H_6O		alcoólico	100 ¹⁾
C₄ Butanol $C_4H_{10}O$		doce	0,5 ²⁾
C₅ 2-Metilbutanol $C_5H_{12}O$		manteiga; palha	0,25 ²⁾
C₆ Hexanol $C_6H_{14}O$		verde; herbáceo	0,5 ¹⁾
Aldeídos			
C₂ Acetaldeído C_2H_4O		verde	0,015 ^{1),2)}

C₆				
Hexanal		verde; herbáceo; gordura	0,005 ¹⁾	
C ₆ H ₁₂ O				
2-Hexenal		maçã verde; ameixa; frutado;	0,017 ¹⁾	
C ₆ H ₁₀ O		doce; verde; amêndoa		
Norisoprenóides				
β-damascenona		frutado; doce; mel; maçã cozida	0,00002 ³⁾	
C ₁₃ H ₁₈ O				

¹⁾ Paillard, 1990; ²⁾ Dixon e Hewett, 2000; ³⁾ Roberts e Acree, 1995

^{a)} valor calculado em H₂O

mais impacto no aroma das maçãs da primeira variedade do que na segunda variedade (Belitz *et al.*, 2004). Muitas vezes pode até nem estar presente o mesmo composto, por exemplo nas maçãs da variedade “Elstar” o composto Linalol de limite de percepção sensorial 6 µg/Kg (em água) e presente na concentração 9,3 µg/Kg tem impacto no aroma destas maçãs, no entanto, nas maçãs da variedade “Fuji” não se encontra presente (Belitz *et al.*, 2004; Komthong *et al.*, 2006). Também compostos diferentes presentes na mesma concentração não têm o mesmo impacto no aroma das maçãs devido à diferença no seu limite de percepção sensorial.

A β- damascenona (Roberts e Acree, 1995) e o 2-metil-butanoato de etilo (Dixon e Hewett, 2000) contribuem com uma intensidade superior para o aroma de muitas variedades de maçãs estudadas, a todos os outros compostos identificados como compostos de impacto de aroma. Dado o seu limite de percepção sensorial muito baixo e a presença em concentrações elevadas nas diferentes variedades de maçãs estudadas.

1.4.1 Factores que influenciam a composição volátil das maçãs

Vários factores influenciam o tipo e a quantidade de compostos voláteis presentes nas maçãs: a variedade, as práticas de cultivo, as condições climáticas, a data de colheita do fruto e o seu estado de maturação.

As diferentes variedades de maçã já estudadas apresentam na sua maioria os mesmos compostos voláteis, mas em proporção variável. Por vezes as variedades podem ser catalogadas de acordo com o tipo de ésteres predominante, por exemplo: acetatos (“Calville Blanc”, “Golden Delicious”), butanoatos (“Richared”, “Belle de Boskoop”, “Canada Blanc”), propanoatos (“Reinette du Mans”, “Richared”, “Starking”) e ésteres de etanol (“Starking”), (Paillard, 1990). As variedades de pele amarela foram catalogadas como aquelas que produzem na sua maioria ésteres de acetato e as de pele vermelha como as que produzem na maioria ésteres de butanoato (Dixon e Hewett, 2000). No entanto, até à data, não foram encontrados estudos onde fosse indicada a presença de compostos varietais nas maçãs. Scalzo *et al.* (2001) identificou nas maçãs da variedade “Annurca” a δ -octalactona, composto não identificado em outras variedades de maçãs, sugerindo por isso que este composto poderia ter características únicas no aroma das maçãs “Annurca”.

Segundo o artigo de revisão de Mattheis e Fellman (1999) foram feitos vários estudos sobre as práticas de cultivo:

- no tratamento com fertilizantes, na tentativa de aumentar o tamanho da maçã e a emissão de compostos voláteis, alguns tratamentos com fertilizantes realizados em diferentes variedades de maçãs aumentavam a produção de compostos voláteis;
- na monda de frutos, foi sugerido que para as maçãs da variedade “Jonagored” a monda de frutos beneficiaria o aroma do fruto, pois foi verificado que uma menor razão fruto/folha em colheitas tardias aumentava a produção dos ésteres acetato de butilo e acetato de hexilo;
- no uso de reguladores de crescimento da planta, o aroma e o sabor do fruto foi afectado pelo uso destes reguladores de uma forma positiva ou negativa consoante a variedade estudada;
- no uso de materiais para controlar pestes e doenças, o aumento do número de aplicações de fungicida nas maçãs “Golden Delicious” diminuiu a produção de aldeídos, álcoois, sesquiterpenos e ésteres.

Em relação às condições climáticas, o artigo de revisão de Mattheis e Fellman, (1999) indica que foram estudados a quantidade e o tipo de radiação solar, tendo-se verificado que a produção de ésteres de acetato aumentava com uma exposição solar mais prolongada e que frutos submetidos a uma exposição solar de sul ou oeste emitiam mais ésteres do que frutos submetidos a uma exposição solar de norte e este.

Todos estes estudos permitem confirmar a influência dos factores de pré-colheita, no entanto, o estado de maturação no dia da colheita parece ser o factor determinante para a definição do aroma das maçãs (Mattheis e Fellman, 1999). Vários estudos referem que o desenvolvimento do aroma das maçãs depende do seu estado de maturação na data da colheita (Paillard, 1990; Mattheis *et al.*, 1991; Fellman e Mattheis, 1995; Lal Kaushal e Sharma, 1995; Vanoli *et al.*, 1995; Song e Bangerth, 1996; Echeverría *et al.*, 2004).

Sendo a maçã um fruto climatérico (Belitz *et al.*, 2004), após a colheita o seu amadurecimento prossegue, ou seja, a taxa respiratória (quantidade de CO₂ emitido) do fruto continua (Figura 1.9). Este amadurecimento está dependente da maturação do fruto na colheita, das condições e da duração do armazenamento (Mattheis *et al.*, 1995). O amadurecimento após a colheita é um processo que envolve alterações em vários parâmetros incluindo alterações de aroma.

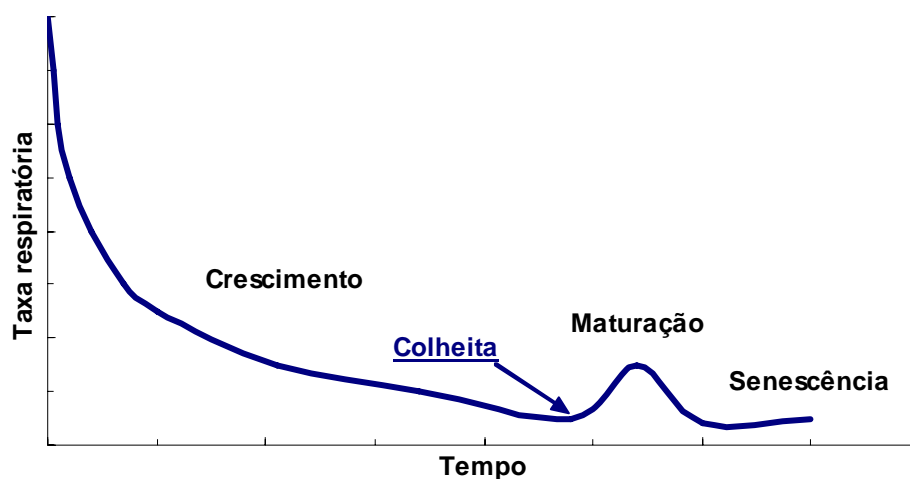


Figura 1.9- Representação esquemática da evolução da taxa respiratória da maçã (adaptado de Avelar, 1993).

Frutos colhidos num estado de maturação precoce apresentam um período de conservação longo, mas ao longo do amadurecimento (18-20°C, 40 dias) desenvolvem um aroma pouco intenso, de acordo com observações realizadas por quantificação do número total de compostos voláteis presentes. Por outro lado, os frutos colhidos num estado de maturação avançado apresentam metade do tempo de conservação relativamente a um fruto colhido num estado precoce, e ao longo do amadurecimento desenvolvem um aroma

mais intenso. Uma colheita intermédia entre estes estados de maturação permite obter frutos com um razoável tempo de prateleira e com um desenvolvimento de aroma ao longo do amadurecimento superior a qualquer um dos pontos referidos em cima (Vanoli *et al.*, 1995; Song e Bangerth, 1996).

De acordo com trabalhos de Mattheis *et al.* (1995) e Lurie *et al.* (2002) os compostos voláteis aumentam consideravelmente ao longo do amadurecimento do fruto, e dentro destes destaca-se o aumento considerável dos ésteres. Estas observações são válidas para todos os tipos de armazenamento usados atmosfera regular (1% O₂, 2% CO₂ a 1°C) e atmosferas controladas (baixas concentrações de O₂, 2% CO₂ a 1°C) (Mattheis *et al.*, 1995) e 5 semanas a 0°C e 10 dias a 20°C depois de armazenadas 5 semanas a 0°C (Lurie *et al.*, 2002).

O estudo realizado por Echeverría *et al.* (2004) conclui que a concentração dos compostos que contribuem mais para o aroma das maçãs “Fuji” estão fortemente dependentes das condições de armazenamento. A emissão de compostos voláteis era mais elevada após 5 meses de armazenamento em todas as atmosferas controladas estudadas comparando com 3 e 7 meses de armazenamento nessas condições. Observaram também que o amadurecimento a 20°C tinha um efeito negativo na síntese de ésteres de acetato, tendo o dia da colheita das maçãs sido a variável que mais afectou a composição volátil das maçãs “Fuji”.

Foi também observado um aumento na soma total de ésteres para frutas colhidas num estado de maturação avançado em comparação com frutas colhidas num estado de maturação precoce, em simultâneo com uma diminuição de aldeídos (Paillard, 1990; Mattheis *et al.*, 1991; Mattheis *et al.*, 1995; Fellman e Mattheis, 1995).

2. OBJETIVOS

A maçã ‘Bravo de Esmolfe’ é uma maçã regional cada vez mais apreciada pelo consumidor, devido às suas características organolépticas, em especial o seu aroma. Assim, o estudo da sua composição volátil torna-se de grande importância na sua caracterização e determinação da qualidade.

Os estudos realizados sobre a composição volátil das maçãs estão direccionados para variedades muito conhecidas no circuito comercial como a “Golden Delicious”, “Red Delicious”, “Jonagold”, “Fuji”, “Gala” e “Granny Smith”, não tendo sido encontrados estudos sobre a composição volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’. Os estudos recentes sobre esta maçã focam-se na melhoria das condições de armazenamento através do uso de filmes comestíveis e atmosferas modificadas, não tendo em conta o parâmetro aroma (Moldão-Martins *et al.*, 2003; Rocha *et al.*, 2004). Neste sentido, o presente trabalho tem como objectivos:

- Implementar uma metodologia de HS-SPME com vista a estudar a composição volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’;
- Caracterizar a composição volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita proveniente de dois porta-enxertos diferentes;
- Estudar o efeito do armazenamento a 4 °C sobre a composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’;
- Estabelecer o perfil volátil característico da maçã ‘Bravo de Esmolfe’.

De acordo com os objectivos definidos, o trabalho experimental foi delineado em quatro fases: *i)* selecção do revestimento da fibra de SPME, *ii)* caracterização da composição volátil de maçãs provenientes dos porta-enxertos PAJAM2 e MM106, *iii)* influência da posição do fruto na árvore na composição volátil e *iv)* avaliação da composição volátil ao longo de quatro meses de armazenamento a 4°C.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1 Padrões

Foram usados os seguintes padrões para confirmar a identificação de compostos presentes nas maçãs: ácido acético (Riedel-de Haën, 99-100%), ácido hexanóico (Aldrich, 99,5%), acetato de hexilo (Aldrich, 99%), decanoato de etilo (Aldrich, 99%), hexanoato de etilo (Aldrich, 99%), heptanoato de etilo (Aldrich, 99%), hexanol (Aldrich, 98%), 3-hidroxi-butanoato de etilo (Fluka, 97%), nerolidol (Aldrich, 97%), nonanoato de etilo (Aldrich, 97%), octanoato de etilo (Aldrich, 99%) e octanol (Merck, 96%).

3.1.2 Revestimento da fibra de SPME

A metodologia SPME foi otimizada no que diz respeito ao tipo de revestimento da fibra de SPME a usar. Foram comparados os resultados obtidos com um revestimento de polidimetilsiloxano (PDMS, 100 µm de espessura) recomendado para a extracção de compostos voláteis apolares (Pillonel *et al.*, 2002) e um revestimento de carbowax-divinilbenzeno (CW/DVB, 65 µm de espessura) recomendado para a extracção de compostos voláteis polares e álcoois (Pillonel *et al.*, 2002).

3.1.3 Amostras de maçãs

Para a selecção dos revestimentos da fibra de SPME foram utilizadas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ adquiridas no comércio local em Janeiro de 2003.

Para os estudos de caracterização da composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ e avaliação do efeito do armazenamento a 4°C foram usadas maçãs colhidas na DRABL a 25 de Setembro de 2003. Estas maçãs foram colhidas de acordo com o plano de amostragem representado na Figura 3.1. Foram seleccionados dois porta-enxertos distintos, o porta-enxerto PAJAM2 e o porta-enxerto MM106. O porta-enxerto PAJAM2 é menos vigoroso que o porta-enxerto MM106. O vigor conferido a um porta-enxerto é estimado de forma comparativa e pode ser medido por diferentes características como: o peso da

árvore, o peso da madeira da poda, a altura da árvore e tamanho da copa, o comprimento da ramificação e a superfície da secção do tronco (Lampreia, 1997).

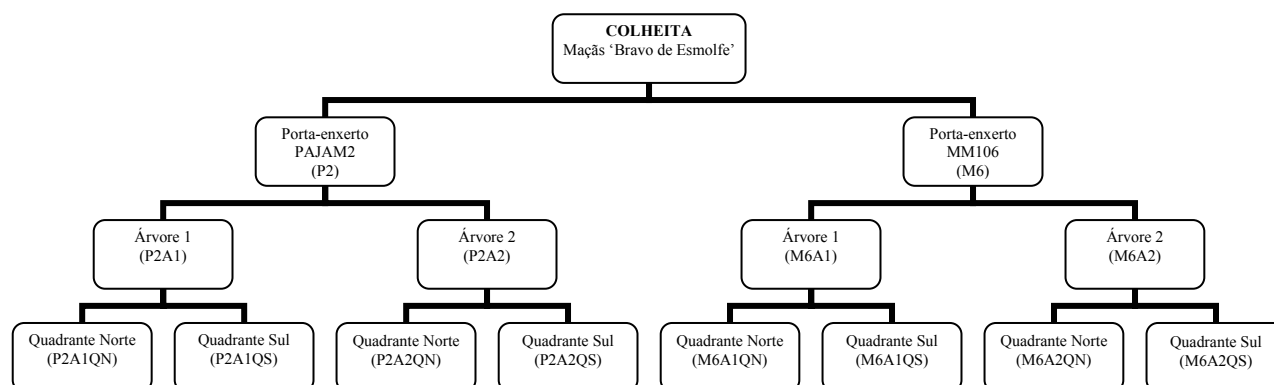


Figura 3.1- Plano de amostragem da colheita das maçãs 'Bravo de Esmolfe' realizada a 25 de Setembro de 2003 na DRABL.

As maçãs foram colhidas de duas árvores de cada porta-enxerto, que foram seleccionadas aleatoriamente. A colheita na árvore foi realizada em dois quadrantes, Norte e Sul, de acordo com o esquema da Figura 3.2. Ou seja, as amostras de maçãs colhidas foram rotuladas em oito grupos distintos.

Após a colheita as maçãs foram transportadas à temperatura ambiente em caixas para o laboratório, e aí foram numeradas e o seu peso e diâmetro registados (Tabela 3.1). As maçãs colhidas apresentavam pesos e diâmetros muito diferentes. O porta-enxerto PAJAM2 apresentou maçãs de pesos entre 66 g a 208 g e diâmetro médio de 50 mm a 78 mm, este porta-enxerto foi aquele que apresentou a maçã menos pesada (66g) e a maçã de menor diâmetro médio (50 mm). O porta-enxerto MM106 apresentou maçãs de pesos entre 84 g a 260 g e diâmetros médios de 56 mm a 87 mm, foi o porta-enxerto que apresentou a maçã mais pesada (260 g) e de maior diâmetro médio (87 mm).

Depois de devidamente rotuladas, as maçãs 'Bravo de Esmolfe' foram armazenadas a 4°C até ao dia da análise.

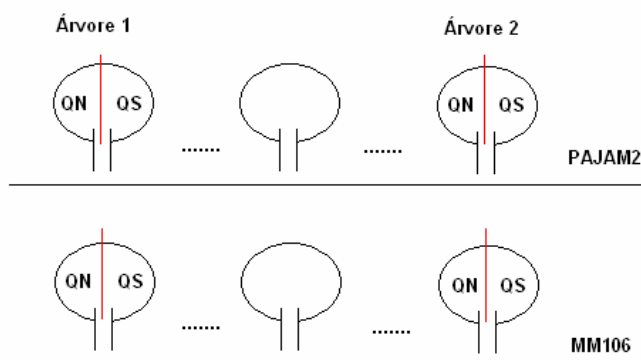


Figura 3.2- Esquema da colheita das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ realizada a 25 de Setembro de 2003 na DRABL.

Tabela 3.1- Massas e diâmetros médios, respectivos desvios padrão, máximos e mínimos das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ colhidas a 25 de Setembro de 2003 na DRABL.

Maçãs ‘Bravo de Esmolfe’		PAJAM2				MM106			
		Árvore 1		Árvore 2		Árvore 1		Árvore2	
		QN	QS	QN	QS	QN	QS	QN	QS
Massa (g)	média	125	115	139	133	148	150	151	154
	δ	27	26	37	28	37	30	36	38
	máx.	188	172	202	208	248	228	230	260
	mín.	85	76	66	88	104	97	84	95
Diâmetro (mm)	média	65	64	67	66	70	72	70	72
	δ	5	5	7	5	7	6	7	6
	máx.	78	75	78	78	87	87	85	86
	mín.	57	53	50	56	61	59	56	59

As análises da composição volátil foram realizados nos meses de Outubro, Novembro e Dezembro de 2003 e Janeiro de 2004. A periodicidade entre os ensaios nos diferentes meses foi condicionada pela disponibilidade do cromatógrafo, no entanto, foram feitos os possíveis para que esses intervalos não fossem muito diferentes (Figura 3.3).

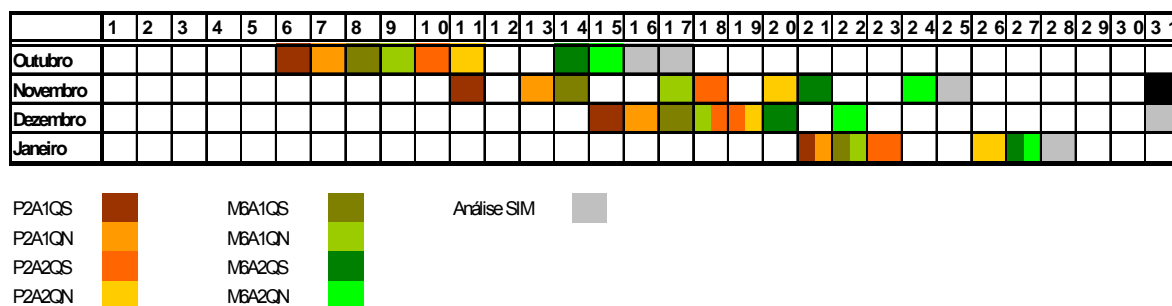


Figura 3.3- Cronograma da data de realização dos ensaios de análise da composição volátil.

Em cada análise foram tidos em consideração dois parâmetros fundamentais para a reprodutibilidade da metodologia usada: a necessidade de manter constante o volume do espaço de cabeça e a razão volume/área superficial da amostra. Assim, foram usadas em cada análise duas maçãs de maneira a que o total do seu peso e do seu volume não fossem muito diferentes entre todas as análises realizadas (Figura 3.4). O número de réplicas realizado para cada fase do armazenamento foi variável, devido a condicionantes laboratoriais e/ou instrumentais que colocavam em causa o ensaio que estava a ser realizado, e a própria natureza da amostra que se ia alterando ao longo do período de armazenamento.

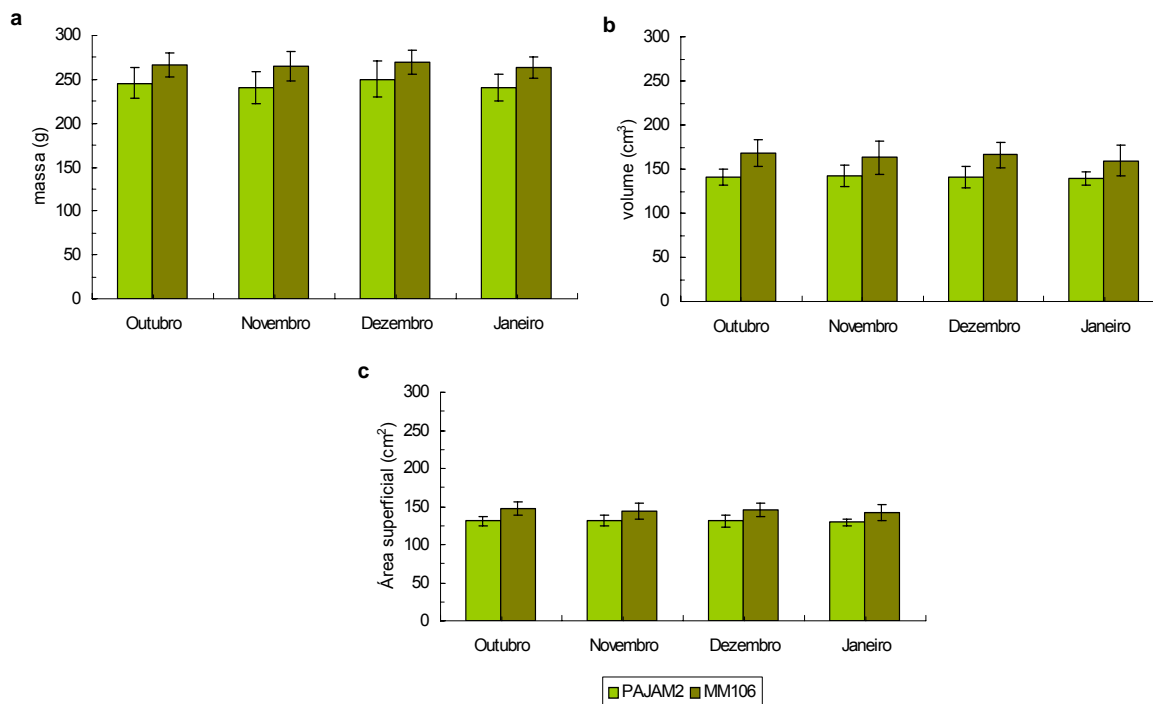


Figura 3.4- Massas (a), volumes (b) e áreas superficiais (c) médias das réplicas (cada réplica é composta por duas maçãs) efectuadas nos ensaios de cada quadrante, árvore e porta-enxerto nos quatro meses de análise.

3.2. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DAS MAÇÃS POR SPME

Duas maçãs (*ca.* 300 g) foram colocadas num frasco de 1,1 L o qual permaneceu fechado durante duas horas e meia. Ao fim deste período foi introduzida a seringa de SPME no espaço de cabeça do frasco, a qual permaneceu no frasco durante 30 minutos. Todo este processo decorreu a uma temperatura constante de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, por imersão completa do frasco com a amostra num banho-maria (Figura 3.5). De seguida recolheu-se o revestimento e retirou-se a seringa, procedendo-se à separação e identificação dos compostos adsorvidos pelo revestimento da fibra de SPME, por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa.

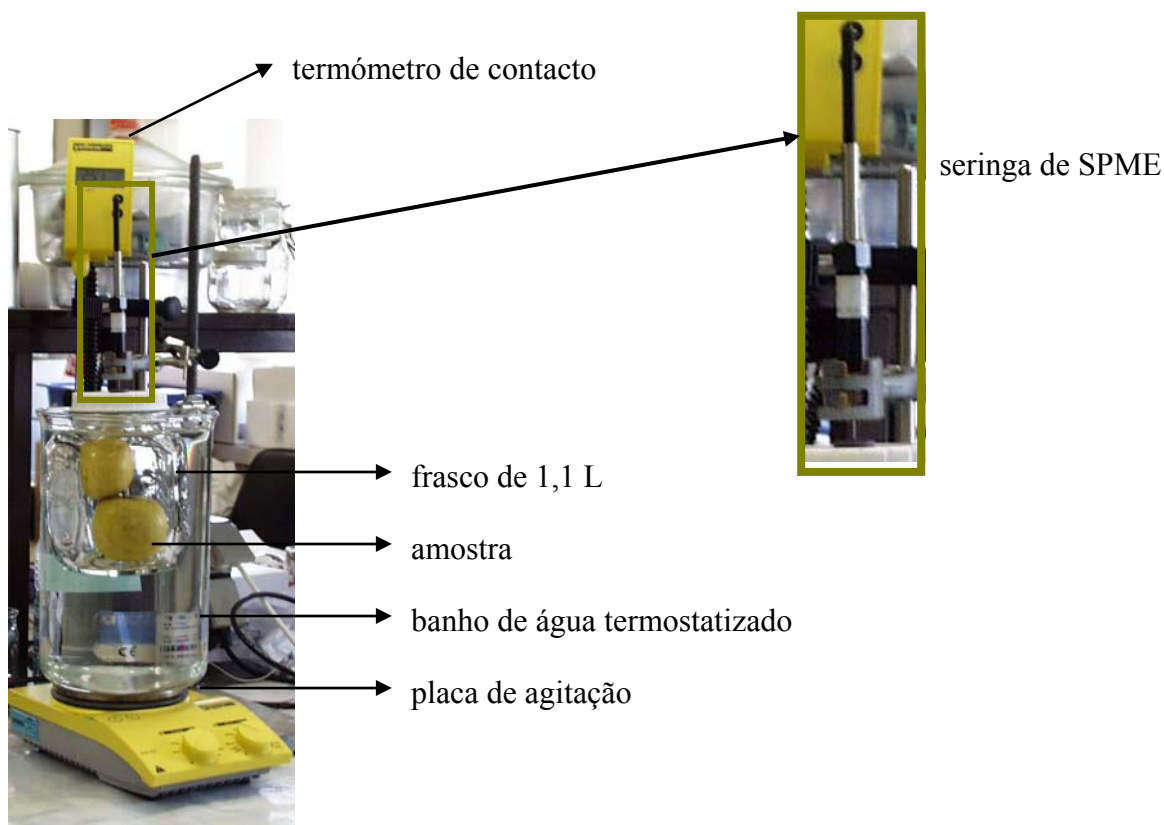


Figura 3.5- Sistema utilizado na análise da composição volátil das maçãs por microextração em fase sólida (SPME).

3.3. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC/MS)

O revestimento da fibra de SPME foi introduzido durante 15 minutos no sistema de injeção do cromatógrafo em fase gasosa Agilent 6890 N, contendo um liner de 0,75 mm de diâmetro interno. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida DB-FFAP (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme). O cromatógrafo estava acoplado a um espectrómetro de massa Agilent 5973 N. Trabalhou-se em modo *splitless* (5 minutos). O forno foi programado para uma temperatura inicial de 35 °C, sendo depois aquecido até à temperatura final de 220 °C à velocidade de 2 °C/min, onde se manteve durante 10 minutos. O injetor e a linha de transferência encontravam-se à temperatura de 250°C. O gás de arraste utilizado foi o hélio a um fluxo de 1,7 mL/min e a pressão à cabeça da coluna foi de 12 psi. O espectrómetro de massa trabalhou em modo de impacto electrónico (EI) a 70 eV, a temperatura da fonte a 230°C e a temperatura do

quadropolo a 150°C, a análise de varrimento foi feita no intervalo de 33-300 m/z a 3 ciclos/s.

Foram também realizadas análises em modo SIM (Selected Ion Monitoring) com o objectivo de incrementar a capacidade de detecção de compostos presentes que potencialmente poderiam ter uma contribuição importante para o aroma das maçãs. Foi o caso dos compostos limoneno, cimeno e nerolidol identificados na análise de varrimento nas maçãs adquiridas no comércio local mas não identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usadas nos estudos de caracterização. Na Tabela 3.2 encontra-se indicado o programa usado para tal. Esta análise foi realizada nas amostras após a colheita e com 2 e 3 meses de armazenamento (Outubro, Novembro e Dezembro), sendo analisadas 4 réplicas de cada porta-enxerto. Devido a falta de amostra, para as amostras com 4 meses de armazenamento (Janeiro) foram analisadas duas réplicas de cada porta-enxerto.

Diariamente, e antes de efectuar qualquer análise, foram realizados ensaios em branco, para permitir a desorção térmica de quaisquer compostos que tenham ficado sorvidos pelo revestimento após a última análise.

Tabela 3.2- Programa usado na análise de SIM

Tempo (min.)	m/z monitorizados
0-10	68, 93, 121, 136
10-20	91, 103, 119, 134
20-80	69, 93, 119, 161

3.4. TRATAMENTO DE DADOS

A identificação dos compostos voláteis foi efectuada por comparação com os tempos de retenção e espectros de massa dos padrões puros descritos em 3.1.1. A identificação dos restantes compostos foi realizada por análise dos seus espectros de massa e comparação com a base de dados Wiley 275 e bibliografia disponível.

A cada composto identificado correspondeu uma área, obtida pela média das réplicas efectuadas em cada tipo de amostra (amostras do mesmo porta-enxerto, da mesma

árvore e do mesmo quadrante). A reprodutibilidade das réplicas foi expressa pelo coeficiente de variação (CV). Foi aplicado um teste de t emparelhado a uma distribuição normal com 95% de confiança com o objectivo de avaliar se existiam ou não diferenças estatisticamente significativas entre: *i*) as maçãs provenientes dos dois porta-enxertos, *ii*) das árvores diferentes mas do mesmo porta-enxerto e *iii*) dos quadrantes da mesma árvore.

A Análise por Componentes Principais (PCA) foi aplicada, usando o software CATS, às áreas normalizadas de 104 compostos identificados por GC-MS (amostras provenientes de dois porta-enxertos, com duas árvores por porta-enxerto, dos quadrantes norte e sul de cada árvore, num total de 8 amostras, cada uma com 1 a 5 réplicas). Esta metodologia é usada como uma técnica exploratória, que permite estudar as principais fontes de variabilidade presentes no conjunto de dados utilizados, a qual permite detectar a formação de grupos e estabelecer relações entre as maçãs (objectos) e a quantidade e tipo de compostos voláteis identificados (variáveis).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA DE SPME

A metodologia de SPME implementada na análise da composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ tem como base um estudo preliminar (Rocha *et al.*, 2003). Nesse trabalho foram definidos os seguintes parâmetros: massa de amostra, tempo e temperatura de extracção dos compostos voláteis, tempo de desorção dos compostos voláteis e condições de análise por GC/MS. No presente trabalho foi seleccionado o tipo de revestimento da fibra de SPME mais adequado para o estudo da composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’.

As Figuras 4.1 e 4.2 correspondem aos cromatogramas obtidos a partir do espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de esmolfe’ com o revestimento de CW/DVB e PDMS respectivamente. Observa-se nestas figuras que nos primeiros quinze minutos (janela 1, (a), (b), (c) e (d)) do cromatograma, obtido pelo revestimento CW/DVB, são extraídos um maior número de compostos em comparação com o revestimento PDMS. Ou seja, o revestimento CW/DVB extrai com maior facilidade a fracção mais volátil existente no espaço de cabeça, ao passo que o revestimento PDMS extrai a fracção menos volátil. São também observadas diferenças nas áreas cromatográficas dos mesmos compostos para os diferentes revestimentos, provavelmente estas diferenças são explicadas pela variabilidade existente entre as réplicas, como se vai poder observar por consulta da Tabela 4.1.

Na tabela 4.1 estão indicados os compostos identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usando os revestimentos CW/DVB e PDMS.

Foram identificados um total de 92 compostos com o revestimento CW/DVB: 68 ésteres, 5 álcoois, 3 ácidos, 1 aldeído, 1 cetona, 3 hidrocarbonetos aromáticos, 2 fenóis e 9 compostos terpénicos (Figura 4.3). As famílias responsáveis pela quase totalidade da área cromatográfica são os ésteres e os compostos terpénicos, a ocupar 48% e 50% respectivamente. Os álcoois (0,67%), ácidos carboxílicos (0,14%), hidrocarbonetos aromáticos (0,03%) e fenóis (0,39%), no seu conjunto, só representam 2% da área total (Figura 4.4).

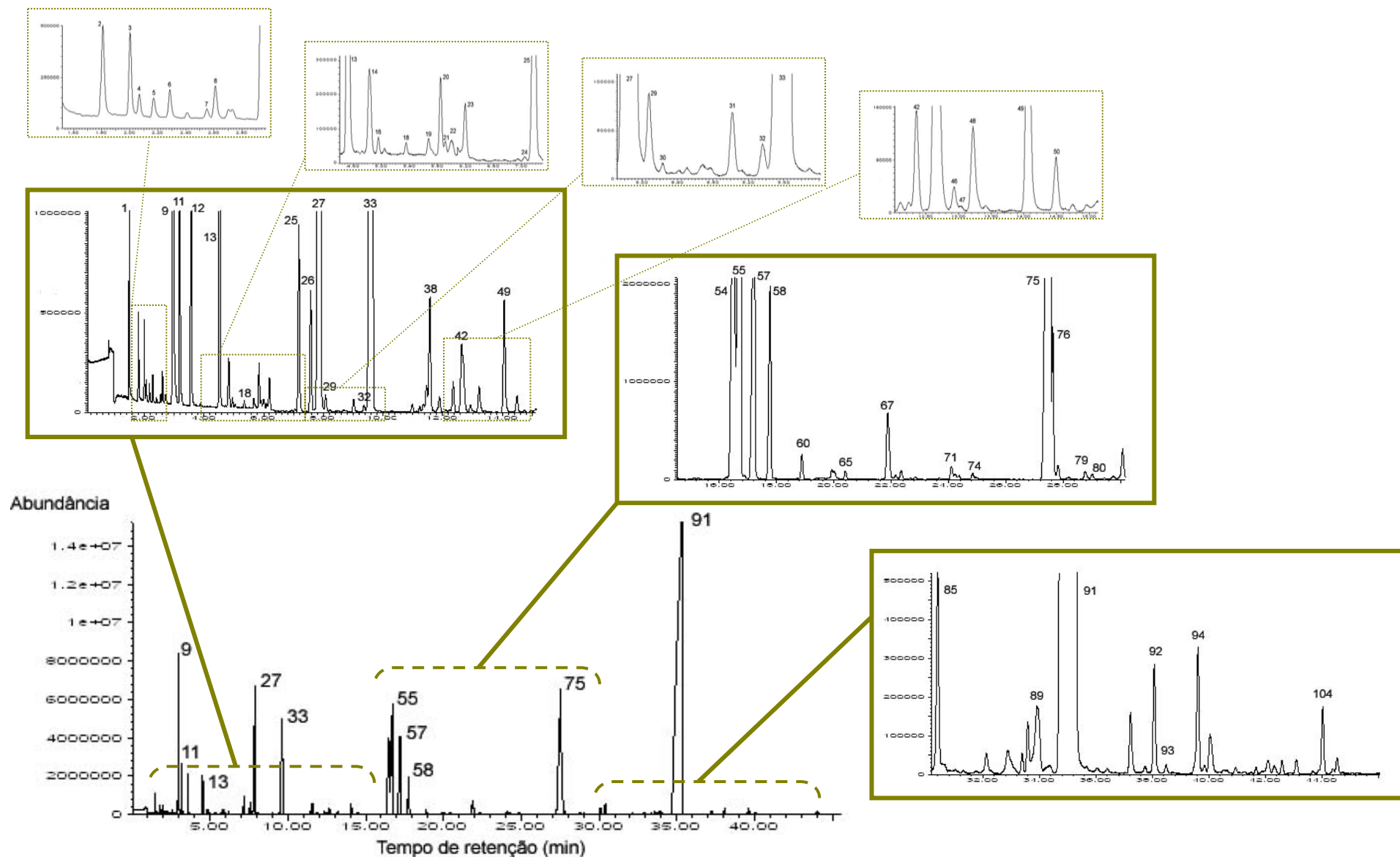


Figura 4.1- Cromatograma obtido da análise do espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, usando o revestimento CW/DVB. Na janela 1, ampliação entre 0 e 15 minutos; na janela 2, ampliação entre 15 e 30 minutos; na janela 3, ampliação entre 30 e 45 minutos (ver nº do pico na tabela 4.1).

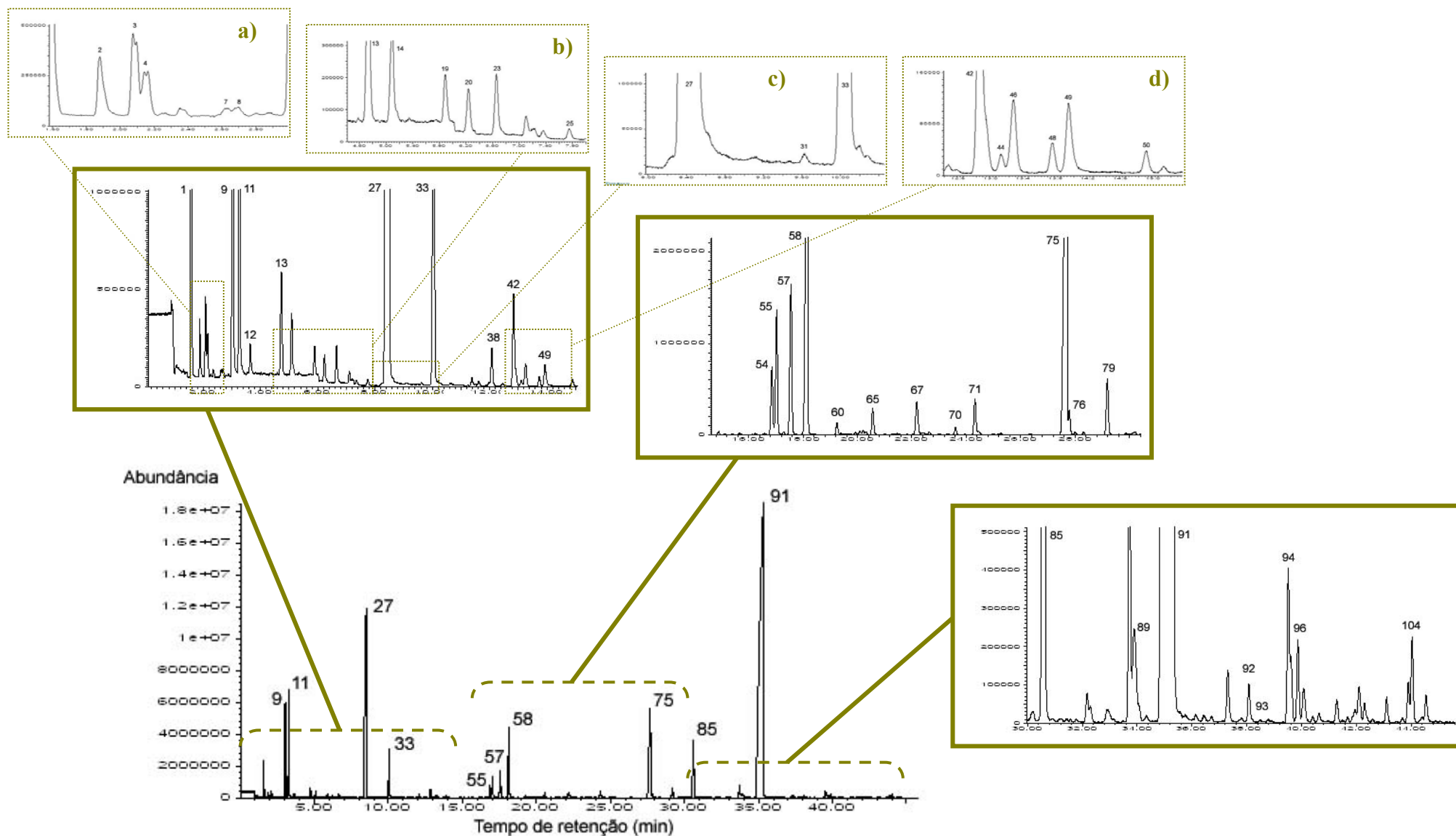


Figura 4.2- Cromatograma obtido da análise do espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, usando o revestimento PDMS. Na janela 1, ampliação entre 0 e 15 minutos; na janela 2, ampliação entre 15 e 30 minutos; na janela 3, ampliação entre 30 e 45 minutos (ver nº do pico na tabela 4.1).

Tabela 4.1- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ pela metodologia de SPME-GC/MS, usando os revestimentos CW/DVB e PDMS, agrupados em famílias de compostos químicos.

Pico nº	Composto	Área cromatográfica (x 10 ⁻⁷)			
		CW/DVB (n=5)	CV (%)	PDMS (n=5)	CV (%)
	Ésteres				
1	Acetato de etilo	1,35	53	5,13	32
3	Propanoato de etilo	0,54	43	1,04	30
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,27	72	0,63	13
5	Acetato de propilo	0,12	46	—	—
6	Butanoato de metilo	0,23	36	—	—
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,07	21	0,19	39
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,27	10	0,14	28
9	Butanoato de etilo	18,01	24	21,35	14
10	Propanoato de propilo	0,08	30	vt	—
11	2-Metil-butanoato de etilo	4,52	44	15,99	31
12	Acetato de butilo	2,99	58	0,67	28
13	Acetato de 2-metil-butilo	4,01	37	2,12	24
14	Pentanoato de etilo	—	—	1,29	24
16	Propanoato de butilo	0,10	78	—	—
17	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	0,06	37	—	—
18	Butanoato de 2-metil-propilo	0,09	31	—	—
19	E-2-Butenoato de etilo	0,22	42	0,54	22
20	Acetato de pentilo	0,49	26	0,51	22
23	Hexanoato de metilo	0,29	42	1,11	27
25	Butanoato de butilo	3,04	63	0,16	17
26	2-Metil-butanoato de butilo	1,90	86	—	—
27	Hexanoato de etilo	39,80	35	83,91	19
29	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglato de etilo)	0,39	17	—	—
31	Butanoato de 2-metil-butilo	0,33	42	0,06	35
33	Acetato de hexilo	26,82	28	12,76	34
34	Hexenoato de etilo	0,16	44	0,15	22
35	Hexenoato de etilo (isómero do anterior)	0,10	36	0,12	23
36	Pentanoato de butilo	0,15	39	—	—
37	Butanoato de pentilo	0,62	41	0,08	46
38	Hexanoato de propilo	2,03	36	0,80	47
39	Acetato de hexenilo	0,04	9	—	—
40	2-Metil-butanoato de pentilo	0,41	63	0,06	32
42	Heptanoato de etilo	0,76	58	1,77	27
44	Propanoato de hexilo	—	—	0,10	37
46	E-2-Hexenoato de etilo	0,19	54	0,59	12
48	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,64	10	0,19	19
50	Acetato de heptilo	0,28	30	0,14	35
51	E-4-Heptenoato de etilo	vt	—	vt	—
52	Octanoato de metilo	vt	—	vt	—
54	Hexanoato de butilo	27,39	42	3,77	23
55	Butanoato de hexilo	37,21	31	7,52	33
56	2-Metil-2-butenato de butilo (Tiglato de butilo)	0,34	86	0,18	57
57	2-Metil butanoato de hexilo	22,15	64	7,45	46

		Área cromatográfica (x 10 ⁻⁷)			
		CW/DVB (n=5)	CV (%)	PDMS (n=5)	CV (%)
58	Octanoato de etilo	10,23	52	19,02	32
59	Butanoato de 3-hexenilo	0,06	26	—	—
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	1,38	21	0,82	58
61	Z-4-Octenoato de etilo	—	—	0,17	27
63	Acetato de octilo	—	—	0,13	43
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	0,63	80	1,51	13
67	Hexanoato de pentilo	4,35	18	2,37	26
68	Octanoato de propilo	0,44	51	vt	—
69	3-Hidroxi-butanoato de etilo	0,12	37	0,12	23
70	Nonanoato de etilo	vt	—	0,33	36
71	E-2-Octenoato de etilo	0,72	53	1,66	31
72	2-Butenoato de hexilo	0,23	28	0,20	26
73	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,30	24	0,08	23
75	Hexanoato de hexilo	59,04	16	43,72	21
76	Octanoato de butilo	5,37	48	1,05	22
77	2-Metil-2-butenato de hexilo (Tiglato de hexilo)	0,77	65	0,17	55
78	4-Decenoato de metilo	—	—	0,16	41
79	Decanoato de etilo	0,47	74	2,68	33
81	Hexanoato de Z-3-hexenilo	0,08	15	0,04	23
82	Benzoato de etilo	0,26	23	0,10	12
83	Octanoato de 2-metil-butilo	0,14	21	0,23	71
85	E-4-Decenoato de etilo	3,94	64	16,82	31
86	Octanoato de pentilo	—	—	0,42	27
87	Acetato de benzilo	0,17	53	—	—
92	Octanoato de hexilo	1,27	40	0,58	33
93	Decanoato de butilo	0,15	39	vt	—
94	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	0,28	86	1,78	35
96	Dodecanoato de etilo	0,18	50	1,09	35
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	—	—	0,22	45
	Subtotal (área cromatográfica)	288,64	14	266,19	16
	Subtotal (%)	48,41	12	46,81	6
Álcoois					
2	Etanol	0,80	41	0,68	17
22	Butanol	0,19	42	—	—
28	2-Metil-1-butanol	—	—	0,11	37
49	1-Hexanol	2,77	18	0,63	10
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	—	—	0,13	32
74	Octanol	0,12	25	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	3,88	12	1,54	5
	Subtotal (%)	0,67	32	0,28	21
Ácidos Carboxílicos					
64	Ácido acético	0,15	38	0,17	40
80	Ácido butanóico	0,68	45	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	0,82	36	0,17	40
	Subtotal (%)	0,14	31	0,03	41
Aldeídos					
66	Decanal	—	—	0,07	9
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	0,07	9
	Subtotal (%)	—	—	0,01	26

		Área cromatográfica (x 10 ⁻⁷)			
		CW/DVB (n=5)	CV (%)	PDMS (n=5)	CV (%)
Cetonas					
43	6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	0,24	15
Subtotal (área cromatográfica)		—	—	0,24	15
Subtotal (%)		—	—	0,04	20
Hidrocarbonetos aromáticos					
24	<i>o</i> -Etiltolueno	0,04	17	vt	—
32	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,15	16	—	—
Subtotal (área cromatográfica)		0,20	16	—	—
Subtotal (%)		0,03	39	—	—
Fenóis					
84	1-Metoxi-4-(2-propenil)-benzeno (Estragol)	1,81	21	0,19	4
103	2,6- <i>bis</i> -(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,47	41	0,24	36
Subtotal (área cromatográfica)		2,28	23	0,32	46
Subtotal (%)		0,39	33	0,06	70
Compostos Terpénicos					
21	Limoneno	0,12	20	—	—
30	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	0,05	19	—	—
47	Cimeno	0,03	20	—	—
89	<i>trans</i> - α -Bergamoteno	1,84	36	1,90	27
91	<i>E,E</i> - α -Farneseno	302,32	29	301,02	24
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	0,32	46	—	—
104	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	1,12	28	1,02	23
Subtotal (área cromatográfica)		305,80	29	303,94	24
Subtotal (%)		49,59	12	52,55	6
Misturas					
<i>p</i> -Xileno + Pentanoato de etilo		0,70	16	—	—
Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de Hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona		2,27	32	—	—
Octanoato de metilo + nonanal		0,11	22	—	—
Z-4-Octenoato de etilo+6-Metil-5-hepteno-2-ol+Acetato de octilo		0,74	23	—	—
Geranil acetona + Nerolidol + Ácido hexanóico		0,81	29	0,64	26
Farnesol + composto não identificado		—	—	0,61	39
Subtotal (área cromatográfica)		4,61	22	1,25	32
Subtotal (%)		0,77	16	0,21	16
Total		606,23	20	573,72	20

vt – composto vestigial

Com o revestimento PDMS foram identificados 77 compostos: 60 ésteres, 4 álcoois, 2 ácidos, 1 aldeído, 1 cetona, 1 hidrocarboneto aromático, 2 fenóis e 6 compostos terpénicos (Figura 4.3). Tal como no outro revestimento usado, as famílias responsáveis pela quase totalidade da área cromatográfica são os ésteres e os compostos terpénicos, a ocupar 47% e 52% respectivamente. A ocupar aproximadamente 1% da área total estão os álcoois (0,28%), ácidos carboxílicos (0,03%), aldeídos (0,01%), cetonas (0,04%) e fenóis (0,06%) (Figura 4.4).

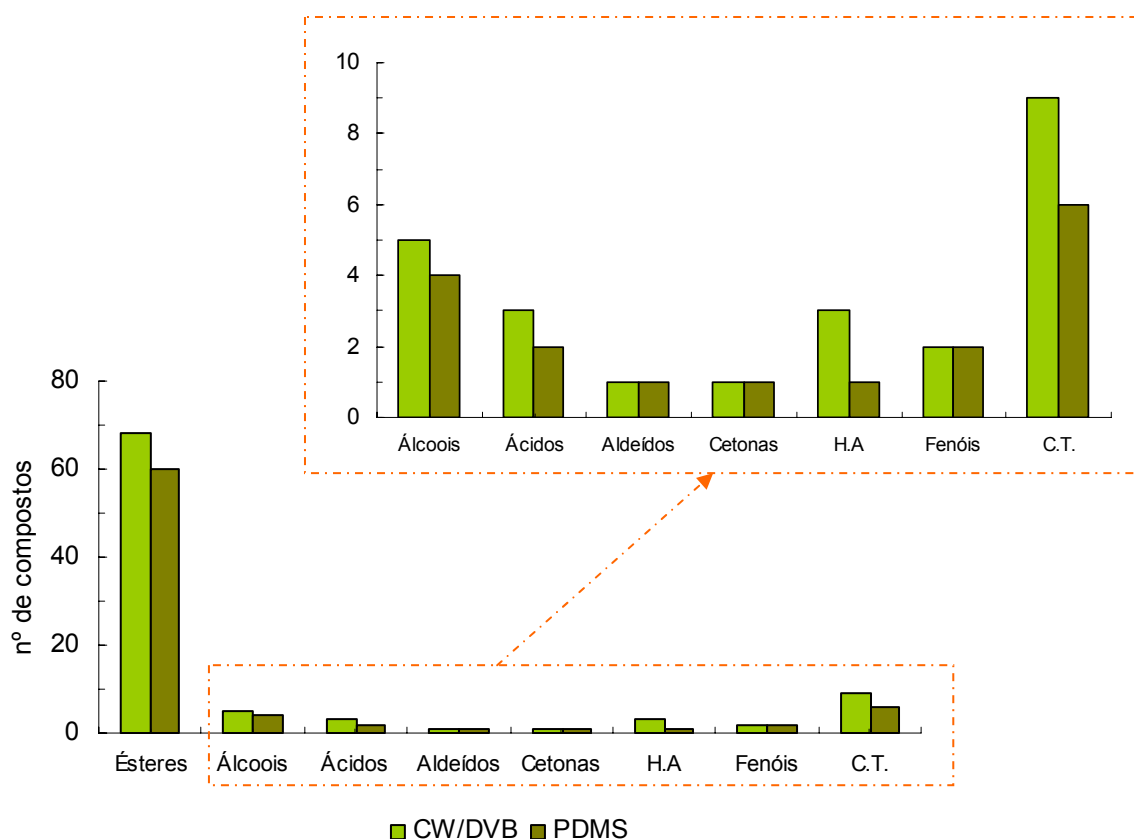


Figura 4.3- Número de compostos químicos por famílias identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usando os revestimentos CW/DVB e PDMS da fibra de SPME. H.A- hidrocarbonetos aromáticos, C.T- compostos terpénicos.

Em ambos os revestimentos a afectar a percentagem de área cromatográfica dos compostos terpénicos está o α -farneseno, o composto maioritário do cromatograma (pico nº 91, ver Figuras 4.1 e 4.2). Este resultado está de acordo com o facto do α -farneseno ser o composto maioritário característico das frutas pomóideas (Paillard, 1990), onde se incluem as maçãs.

Nos primeiros quinze minutos do cromatograma o revestimento da fibra CW/DVB extrai mais 14 compostos que o revestimento PDMS, são eles: o acetato de propilo (pico nº5), o butanoato de metilo (pico nº6), o propanoato de butilo (pico nº 16), o 2-metil-propanoato de 2-metil-propilo (pico nº17), o butanoato de 2-metil-propilo (pico nº 18), o limoneno (pico nº 21), o butanol (pico nº 22), o 2-metil-butanoato de butilo (pico nº 26), o 2-metil-2-butenato de etilo (pico nº 29), o ocimeno (pico nº 30), o 1,3,5-trimetilbenzeno (pico nº 32), o pentanoato de butilo (pico nº36), o acetato de hexenilo (pico nº 39) e o

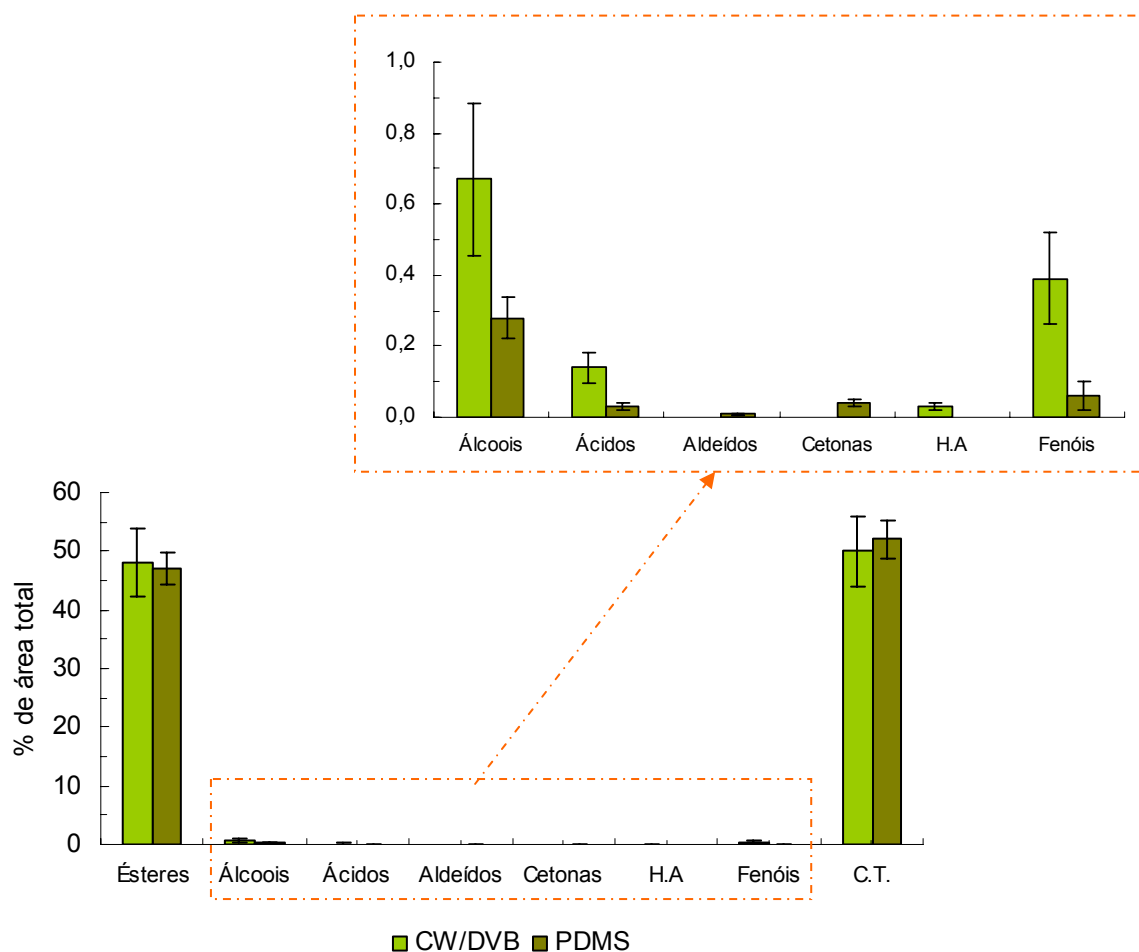


Figura 4.4- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ usando os revestimentos CW/DVB e PDMS da fibra de SPME. H.A- hidrocarbonetos aromáticos, C.T- compostos terpénicos.

cimeno (pico nº47). Dos quinze aos trinta minutos do cromatograma obtido para o revestimento CW/DVB extrai dois compostos que não são extraídos pelo revestimento PDMS o octanol (pico nº 74) e o ácido butanóico (pico nº 80). O revestimento PDMS por sua vez, extrai dois compostos que não foram extraídos pelo revestimento CW/DVB o decanal (pico nº 66) e o 4-decenoato de metilo (pico nº 78). Dos trinta aos quarenta e cinco minutos do cromatograma a resolução obtida para o revestimento CW/DVB é inferior ao revestimento PDMS. Os compostos extraídos pelos revestimentos usados são os mesmos, com excepção do acetato de benzilo (pico nº87) e do farnesol (pico nº 101) só extraídos pelo revestimento CW/DVB e do octanoato de pentilo (pico nº 86) e do 3-hidroxi-octanoato de etilo (pico nº 100) só extraídos pelo revestimento PDMS. Em suma, o

revestimento CW/DVB extrai mais 8 ésteres, 1 álcool, 1 ácido, 2 hidrocarbonetos aromáticos e 3 compostos terpénicos em comparação com o revestimento PDMS.

A maioria dos compostos extraídos pelos dois revestimentos usados, são comuns mas apresentam áreas cromatográficas distintas. Esta diferença observada é provavelmente causa da variabilidade entre as réplicas, como comprova o CV observado em todos os compostos ($4 < CV < 86$). Esta variabilidade é uma limitação da natureza da amostra e não da metodologia usada (Coelho *et al.*, 2005).

Foi observado que o revestimento CW/DVB extrai a fracção mais volátil e um maior número de compostos nos primeiros quinze minutos. Fazem parte destes compostos alguns ésteres e compostos terpénicos, compostos importantes de aroma responsáveis por descritores frutados e florais. No caso dos compostos terpénicos, normalmente associados à caracterização varietal (Belitz *et al.*, 2004). Sendo o objectivo deste trabalho a caracterização volátil da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ foi escolhido o revestimento da fibra de SPME CW/DVB para a extracção dos compostos voláteis. Sendo assim, será a primeira vez que este revestimento é usado para o estudo da composição volátil das maçãs.

4.2. COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DA MAÇÃ ‘BRAVO DE ESMOLFE’ APÓS A COLHEITA

Depois da fase de implementação da metodologia de análise, onde foram usadas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ de origem desconhecida adquiridas no comércio local, segue-se o estudo da composição volátil de maçãs ‘Bravo de Esmolfe’, cuja origem e tratamento é conhecido, após a colheita. As maçãs foram analisadas com o revestimento CW/DVB da fibra de SPME.

Na Tabela 4.2 estão indicados os compostos identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ provenientes de dois porta-enxertos (PAJAM2 e MM106). Por observação da tabela, verifica-se que a totalidade dos compostos identificados neste estudo não foram identificados em todas as réplicas.

Tabela 4.2- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ pela metodologia de SPME-GC/MS (revestimento-CW/DVB), após a colheita (Outubro), agrupados em famílias de compostos químicos.

			porta-enxerto PAJAM2								porta-enxerto MM106							
			Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)							
			Árvore 1				Árvore 2				Árvore 1				Árvore 2			
			Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul	
pico nº	Composto	ident. ^a	n=5	CV (%)	n=4	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)
	Ésteres																	
1	Acetato de etilo	B;C	0,22	76	—	—	—	—	—	—	0,13	119	0,20	—	0,17	64	0,43	178
3	Propanoato de etilo	B;C	0,08	85	—	—	—	—	—	—	0,05	60	—	—	0,04	84	1,09	140
4	2-Metil-propanoato de etilo	B;C	0,02	32	—	—	—	—	—	—	0,02	43	—	—	0,02	67	0,26	—
5	Acetato de propilo	B;C	0,04	80	—	—	—	—	—	—	0,02	37	—	—	0,03	25	0,14	102
6	Butanoato de metilo	B;C	0,07	21	—	—	—	—	—	—	0,02	59	—	—	0,02	13	vt	—
7	2-Metil-butanoato de metilo	B;C	0,05	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	vt	—
8	Acetato de 2-metil-propilo	B;C	0,03	30	—	—	—	—	—	—	0,02	6	—	—	0,03	27	vt	—
9	Butanoato de etilo	B;C	3,17	79	—	—	0,63	—	—	—	2,17	76	—	—	2,33	83	2,14	171
10	Propanoato de propilo	B;C	0,03	—	—	—	—	—	—	—	0,04	60	—	—	—	—	0,31	—
11	2-Metil-butanoato de etilo	B;C	1,70	136	—	—	vt	—	0,37	102	0,91	72	0,01	62	0,85	93	2,82	203
12	Acetato de butilo	B;C	0,91	59	0,20	44	0,33	7	0,39	58	0,68	20	0,22	57	1,06	51	0,78	33
14	Acetato de 2-metil-butilo	B;C	1,76	67	0,30	8	0,36	16	0,47	20	0,75	24	0,48	92	1,17	50	1,64	88
16	Pentanoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	12	—	—	—	—
17	2-Metil-butanoato de propilo	B;C	0,27	108	—	—	—	—	—	—	—	—	vt	—	0,09	46	—	—
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo		0,24	—	—	—	—	—	—	—	0,14	33	—	—	—	—	0,19	155
18	Propanoato de butilo	B;C	0,05	71	—	—	0,02	28	0,03	50	0,06	18	0,03	80	0,07	41	0,06	26
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	B;C	0,03	—	—	—	—	—	—	—	0,01	30	0,01	—	0,02	46	0,01	17
20	Butanoato de 2-metil-propilo	B;C	0,02	9	vt	—	0,02	13	0,02	12	0,01	7	0,01	25	0,02	20	0,02	20
21	E-2-Butenoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	23	—	—	—	—	0,04	131
22	Acetato de pentilo	B;C	0,17	45	0,06	53	0,09	13	0,09	34	0,13	10	0,08	31	0,17	24	0,15	24

Tabela 4.2 (cont.)

porta-enxerto PAJAM2								porta-enxerto MM106							
Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)							
Árvore 1				Árvore 2				Árvore 1				Árvore 2			
Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul	
n=5	CV (%)	n=4	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)

24	Hexanoato de metilo	B;C	0,06	37	0,03	23	0,06	42	0,09	70	0,03	16	0,04	39	0,05	42	0,11	74
26	Butanoato de butilo	B;C	1,86	40	0,96	41	1,25	11	1,36	63	1,58	14	1,10	39	2,75	18	2,36	48
27	2-Metil-butanoato de butilo	B;C	1,48	85	0,05	42	0,08	34	0,28	95	1,33	25	0,29	152	1,50	60	0,79	89
28	Hexanoato de etilo	A;B;C	5,27	100	0,05	59	0,65	122	0,80	144	4,29	69	0,10	62	4,71	67	9,84	190
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglato de etilo)	B;C	—	—	—	—	—	—	4,78	—	0,15	—	—	—	vt	—	—	—
33	Butanoato de 2-metil-butilo	B;C	0,20	63	0,07	11	0,09	20	0,09	31	0,10	23	0,13	99	0,18	29	0,21	37
35	Acetato de hexilo	A;B;C	10,65	64	1,69	40	2,77	14	4,38	70	7,67	19	2,20	75	9,83	48	9,00	38
37	Hexenoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	36	—	—	0,02	—	0,14	—
38	Hexenoato de etilo (isômero do anterior)	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	40	—	—	0,01	—	0,05	—
39	Pentanoato de butilo	B;C	0,04	55	0,02	—	0,02	14	0,02	28	0,04	14	0,02	71	0,06	43	0,05	28
40	Butanoato de pentilo	B;C	0,24	32	0,21	30	0,16	17	0,18	32	0,16	10	0,17	24	0,29	17	0,28	65
41	Hexanoato de propilo	B;C	0,79	84	0,06	35	0,09	14	0,18	47	0,75	34	0,16	133	0,83	29	1,32	154
42	Acetato de hexenilo	B;C	0,03	15	0,03	9	0,04	36	0,05	32	0,07	17	0,02	45	—	—	0,06	9
43	2-Metil-butanoato de pentilo	B;C	0,29	84	0,02	18	0,03	18	0,04	33	0,27	24	0,07	145	0,28	58	0,15	82
44	Heptanoato de etilo	A; B;C	0,14	59	—	—	0,01	—	vt	—	0,09	73	—	—	0,09	59	vt	—
45	Propanoato de hexilo	B;C	0,20	48	0,04	45	0,10	60	0,11	62	0,43	48	0,03	47	0,51	93	0,32	40
48	E-2-Hexenoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	22	—	—	—	—	0,14	—
49	Hexanoato de 2-metil-propilo	B;C	0,08	32	0,04	40	0,07	12	0,07	28	0,08	16	0,05	29	0,12	25	0,11	25
51	Acetato de heptilo	B;C	0,06	59	—	—	vt	—	0,02	66	0,04	52	—	—	0,04	79	vt	—
52	E-4-Heptenoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—
55	Hexanoato de butilo	B;C	10,27	63	2,82	40	4,24	10	5,78	66	11,04	13	5,56	85	16,68	47	9,75	24
56	Butanoato de hexilo	B;C	5,01	54	1,73	36	2,14	13	2,69	57	4,30	8	1,98	50	7,93	39	6,13	32
57	2-Metil butanoato de hexilo	B;C	11,40	96	0,17	48	0,27	18	0,83	74	7,29	26	1,72	171	10,78	71	5,63	87
58	Octanoato de etilo	A;B;C	1,76	103	—	—	0,14	140	0,84	144	2,51	83	0,07	105	2,20	67	3,36	192
59	Hexanoato de 3-metil-butilo	B;C	0,63	87	0,08	10	0,12	24	0,14	11	0,43	35	0,44	157	0,74	62	0,52	37
60	Z-4-Octenoato de etilo	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	0,67	—
62	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	B;C	0,13	121	—	—	—	—	—	—	0,16	91	—	—	0,18	46	0,27	—

Tabela 4.2 (cont)

				porta-enxerto PAJAM2								porta-enxerto MM106							
				Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)							
				Árvore 1				Árvore 2				Árvore 1				Árvore 2			
				Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul	
				n=5	CV (%)	n=4	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)
65	Hexanoato de pentilo	B;C		1,39	41	0,85	20	0,55	6	0,76	36	1,53	24	0,99	50	2,08	36	1,34	29
66	Octanoato de propilo	B;C		0,21	38	—	—	—	—	0,13	46	0,35	42	—	—	0,29	49	0,24	93
67	3-Hidroxi-butanoato de etilo	A;B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,22	—
	Octanoato de propilo + 3-Hidroxi-butanoato de etilo			—	—	0,12	10	0,06	15	0,08	14	—	—	0,10	83	—	—	—	—
68	E-2-Octenoato de etilo	B;C		0,11	20	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
69	2-Butenoato de hexilo	B;C		—	—	—	—	—	—	0,03	21	0,04	27	—	—	—	—	—	—
71	3-Metiltio-propanoato de etilo	B;C;D		—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	21	—	—	—	—	—	—
	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	B;C		11,93	53	3,20	31	3,54	8	6,46	65	15,24	27	6,36	68	26,49	63	15,11	27
75	4-Decenoato de metilo	B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—
78	Hexanoato de Z-3-hexenilo	B;C		0,05	—	vt	—	0,02	22	0,11	—	0,10	69	0,04	50	0,24	32	0,17	29
79	Benzoato de etilo	B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,23	12
78/79	Hexanoato de Z-3-hexenilo + Benzoato de etilo			0,27	69	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	Octanoato de 2-metil-butilo	B;C		0,25	41	vt	—	0,04	—	0,09	21	vt	—	0,23	151	0,20	—	—	—
82	E-4-Decenoato de etilo	B;C		0,43	53	—	—	—	—	0,13	—	0,25	90	—	—	0,60	41	0,61	167
84	Octanoato de pentilo	B;C		0,16	48	vt	—	0,03	24	0,11	21	0,19	40	0,07	46	0,30	63	0,20	29
85	Acetato de benzilo	B;C		vt	—	vt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	62	0,02	44
88	Octanoato de hexilo	B;C		0,28	52	—	—	0,03	35	0,14	73	0,39	49	0,10	92	0,71	87	0,45	41
90	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	44	—	—	0,09	20	0,38	—
91	Dodecanoato de etilo	B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	0,17	—
95	3-Hidroxi-octanoato de etilo	B;C		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—
	Subtotal (área cromatográfica)			72,01	63	12,71	31	17,54	12	27,70	56	65,79	23	22,83	80	96,28	51	77,75	51
	Subtotal (%)			53,35	13	46,35	25	32,17	24	34,58	18	30,29	9	37,23	35	41,87	31	41,39	34
	Álcoois																		
2	Etanol	B;C		0,15	56	—	—	—	—	—	—	0,18	57	0,03	5	0,12	42	0,36	112
23	Butanol	B;C		0,08	37	—	—	—	—	—	—	0,04	30	0,05	14	0,06	20	0,06	14
29	2-Metil-1-butanol	B;C		0,31	110	0,03	19	0,06	10	—	—	0,20	—	0,03	22	0,27	28	0,25	79
50	1-Hexanol	A;B;C		0,71	67	0,10	34	0,23	15	0,30	49	0,77	44	0,18	40	1,10	30	0,69	47

Tabela 4.2 (cont)

Tabela 4.2 (cont)

porta-enxerto PAJAM2										porta-enxerto MM106								
Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								
Árvore 1					Árvore 2					Árvore 1				Árvore 2				
Quad. Norte		Quad. Sul			Quad. Norte		Quad. Sul			Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		
n=5	CV	n=4	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	
	(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)	
64	2-Etil-1-hexanol	B;C	0,07	35	0,12	19	0,07	28	0,10	39	—	—	0,07	42	0,05	23	0,05	21
72	Octanol	A;B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	33	0,02	16	0,03	38	0,18	—
Subtotal (área cromatográfica)			1,08	61	0,25	13	0,33	10	0,40	44	1,00	45	0,35	7	1,53	24	1,39	45
Subtotal (%)			0,81	35	0,94	13	0,60	23	0,54	29	0,45	36	0,69	39	0,69	15	0,74	26
Ácidos Carboxílicos																		
61	Ácido acético	A;B;C	0,86	127	—	—	—	—	—	—	1,71	121	—	—	1,30	117	5,93	—
70	Ácido propanóico	B;C	0,30	—	—	—	—	—	—	—	0,22	41	—	—	0,18	79	2,93	—
77	Ácido butanóico	B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	1,28	64	—	—	1,71	102	0,94	154
83	Ácido 2-metil-hexanóico	B;C	0,12	—	—	—	—	—	—	—	0,11	43	—	—	0,22	67	0,09	126
94	Ácido hexanóico	A;B;C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	71
Subtotal (área cromatográfica)			1,00	133	—	—	—	—	—	—	2,63	109	—	—	2,16	112	2,65	204
Subtotal (%)			0,52	91	—	—	—	—	—	—	0,98	100	—	—	0,88	110	1,14	196
Aldeídos																		
36	Octanal	B;C	0,05	30	0,10	25	0,06	12	0,07	17	0,03	40	0,06	29	0,02	43	—	—
54	Nonanal	B;C	0,10	74	0,28	28	0,17	41	0,23	8	0,06	33	0,15	47	0,06	37	—	—
63	Decanal	B;C	0,09	17	0,28	25	0,10	18	0,13	49	0,08	40	0,15	46	0,05	25	0,06	11
Subtotal (área cromatográfica)			0,22	41	0,66	25	0,33	26	0,38	37	0,16	31	0,35	43	0,10	42	0,05	57
Subtotal (%)			0,27	90	2,41	21	0,62	37	0,63	69	0,08	59	0,79	66	0,05	56	0,03	60
Cetonas																		
47	6-Metil-5-hepteno-2-ona	B;C	0,08	—	0,16	37	0,08	27	0,20	50	—	—	0,15	31	—	—	—	—
Subtotal (área cromatográfica)			0,08	—	0,16	37	0,08	27	0,20	50	—	—	0,15	31	—	—	—	—
Subtotal (%)			0,14	—	0,60	33	0,14	31	0,25	19	—	—	0,15	31	—	—	—	—
Hidrocarbonetos aromáticos																		
13	Etilbenzeno	B;C	0,02	32	0,01	8	0,02	28	0,02	34	0,01	45	0,01	7	0,01	41	0,01	23
15	<i>p</i> -Xileno	B;C	0,06	31	0,03	14	0,06	20	0,07	36	0,02	38	0,03	39	0,04	18	0,04	10
25	<i>o</i> -Etiltolueno	B;C	0,02	75	0,02	19	0,04	28	vt	—	0,02	35	0,02	29	0,03	49	0,02	6
32	Vinilbenzeno	B;C	0,04	25	0,03	13	0,03	22	0,03	15	0,05	26	0,04	24	0,05	22	0,05	43

Tabela 4.2 (cont)

				porta-enxerto PAJAM2								porta-enxerto MM106							
				Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)							
				Árvore 1				Árvore 2				Árvore 1				Árvore 2			
				Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul	
				n=5	CV (%)	n=4	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)	n=5	CV (%)
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	B;C		0,04	48	0,04	10	0,06	22	0,06	34	0,04	29	0,05	30	0,05	39	0,03	41
	Subtotal (área cromatográfica)			0,14	59	0,13	13	0,20	22	0,22	44	0,13	20	0,16	22	0,18	33	0,13	45
	Subtotal (%)			0,20	111	0,50	30	0,00	28	0,40	83	0,06	45	0,30	34	0,09	46	0,08	51
	Fenóis																		
89	1-Metoxi-4-(1-propenil)-benzeno (Anisol)	B;C		0,05	42	0,09	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
97	2,6- <i>bis</i> -(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol	B;C		0,72	17	0,73	15	0,58	14	0,69	45	0,57	36	0,51	23	0,49	16	0,49	21
99	2,4,6- <i>tri-sec</i> -Butilfenol	B;C		0,17	—	—	—	—	—	0,10	3	0,13	27	—	—	—	—	0,12	—
	Subtotal (área cromatográfica)			0,79	9	0,82	12	0,58	14	0,75	38	0,65	41	0,51	23	0,49	16	0,52	24
	Subtotal (%)			0,92	75	3,06	24	1,05	14	1,32	86	0,32	54	0,98	39	0,23	29	0,30	32
	Compostos Terpênicos																		
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	B;C;D		—	—	0,02	27	0,03	14	0,12	—	—	—	0,02	33	0,04	49	0,09	51
86	<i>trans-α</i> -Bergamoteno	B;C;D		0,23	79	vt	—	0,04	42	0,10	21	0,24	53	0,04	75	0,19	54	0,11	38
87	<i>E,E-α</i> -Farneseno	B;C		56,56	63	12,67	36	36,80	28	53,82	60	149,07	30	34,09	47	117,12	9	98,66	25
92	6,10-Dimetil-5,9-undecadieno-2-ona (Geranil acetona)	B;C;D		0,14	56	0,07	20	—	—	0,06	5	0,05	23	0,07	55	0,06	34	0,06	41
	Geranil acetona + Nerolidol			0,05	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
96	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	B;C;D		—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	42	—	—	—	—	—	—
98	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	B;C		0,26	—	—	—	—	—	0,07	14	0,08	30	—	—	—	—	0,15	—
	Subtotal (área cromatográfica)			56,90	63	12,76	36	36,86	28	53,99	60	149,43	30	34,21	47	117,38	9	98,93	25
	Subtotal (%)			43,11	15	45,43	25	64,78	13	62,02	13	67,40	4	59,21	22	55,55	25	55,66	29
	Misturas																		
	<i>p</i> -Xileno + Pentanoato de etilo			—	—	—	—	—	—	0,08	48	—	—	—	—	0,04	—	—	—
	2-Metil-1-butanol + Tiglato de etilo + Ocimeno			0,73	27	—	—	—	—	—	—	0,39	13	—	—	0,58	5	—	—
	2-Metil-1-butanol + Ocimeno			0,11	—	—	—	0,08	36	—	—	—	—	0,22	69	—	—	0,75	—
	Tiglato de etilo + Ocimeno			—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	0,13	—	—	—
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona			1,19	—	—	—	—	—	—	—	0,66	—	0,42	—	0,83	9	0,95	—
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona			0,30	56	—	—	—	—	—	—	0,26	33	—	—	0,36	63	0,28	13

Tabela 4.2 (cont)

porta-enxerto PAJAM2								porta-enxerto MM106							
Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (x10 ⁻⁷)							
Árvore 1				Árvore 2				Árvore 1				Árvore 2			
Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul		Quad. Norte		Quad. Sul	
n=5	CV	n=4	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV	n=5	CV
	(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)

	Octanoato de metilo + Nonanal		—	—	—	—	—	—	0,30	—	—	—	—	—	—	—	0,08	20
	Decanoato de etilo + Ácido butanóico		0,72	97	—	—	—	—	—	—	0,14	58	—	—	—	—	—	—
	Ácido butanóico + Hexanoato de Z-3-hexenilo		—	—	—	—	—	—	0,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Octanoato de 2-metil-butilo + Estragol		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,56	59	0,30	36
	Dendrolasina + 2,4,6- <i>tri-sec</i> -butilfenol		0,40	48	0,27	10	0,11	41	0,15	39	0,14	5	0,17	43	0,19	49	0,28	28
	Subtotal (área cromatográfica)		1,49	73	0,27	10	0,15	22	0,23	56	0,85	24	0,34	106	1,46	56	1,17	60
	Subtotal (%)		1,00	28	0,93	25	0,27	20	0,33	48	0,40	27	0,51	56	0,64	52	0,67	65
	Total		133,24	61	27,70	25	56,07	17	83,83	56	220,64	28	58,87	48	219,58	20	182,61	19

^{a)} A-espectro de massa e tempo de retenção coincide com o padrão puro injectado; B-espectro de massa proposto pela base de dados Wiley 275; C-espectro de massa coincide com o espectro encontrado na literatura; D- espectro de massa obtido registado em anexo.
vt-vestigial

A maioria dos compostos são identificados nas amostras do porta-enxerto MM106, e as áreas obtidas para este porta-enxerto apresentam valores superiores aos do porta-enxerto PAJAM2 (para uma análise detalhada das réplicas podem ser consultadas as Tabelas II A e B em anexo). Como o porta-enxerto MM106 apresentava maçãs com massa e diâmetros superiores aos do porta-enxerto PAJAM2 (Tabela 3.1), poder-se-ia sugerir este facto como justificação para o sucedido, maior massa e volume, maior área adsorvida pelo revestimento da fibra de SPME (Kataoka *et al.*, 2000). No entanto, como todos os ensaios foram realizados de forma a que a massa, o volume e a área superficial da amostra em análise não fossem muito diferentes (Figura 3.4), a hipótese de que a metodologia pudesse interferir nestes resultados não deve ser equacionada.

É possível que as maçãs se encontrassem em estados de maturação diferente. No caso das maçãs provenientes do porta-enxerto MM106, o porta-enxerto mais vigoroso, encontrar-se-iam num estado de maturação mais avançado do que as maçãs provenientes do porta-enxerto PAJAM2. Esta possível diferença no estado de maturação reflecte-se na quantidade e qualidade de compostos voláteis emitidos, facto este já verificado em outros estudos (Mattheis *et al.*, 1991; Fellman e Mattheis, 1995; Mattheis *et al.*, 1995; Vanoli *et al.*, 1995; Song e Bangerth, 1996; Echeverría *et al.*, 2004).

Pode também ser observado na Tabela 4.2 valores dos coeficientes de variação muito elevados ($2 < CV < 203$). Esta variabilidade entre as réplicas pode ser explicada pelo diferente estado de maturação das maçãs em análise, reforçando a hipótese anteriormente proposta.

Aos dados obtidos dos 39 ensaios realizados (dois porta-enxertos, cada um com duas árvores, cada uma com dois quadrantes), foi aplicado um teste de *t* emparelhado para verificar se existia ou não uma diferença significativa entre os grupos (quadrantes, árvores e porta-enxertos). Verificou-se que não há diferença significativa ($p < 0,05$) nem entre quadrantes, nem entre árvores, nem entre porta-enxertos. Logo, o porta-enxerto, a árvore e a posição do fruto na árvore não foram determinantes na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita.

Sendo assim, foram identificados um total de 99 compostos, 68 ésteres, 6 álcoois, 5 ácidos, 3 aldeídos, 1 cetona, 5 hidrocarbonetos aromáticos, 4 fenóis e 7 compostos terpénicos. As famílias responsáveis pela quase totalidade da área cromatográfica são os ésteres e os compostos terpénicos, a ocupar entre 39 % e 57 % respectivamente. A ocupar

4% da área total estão os álcoois (0,7 %), ácidos carboxílicos (0,9 %), aldeídos (0,6 %), cetonas (0,3 %), hidrocarbonetos aromáticos (0,2 %) e fenóis (1 %) (Figura 4.5).

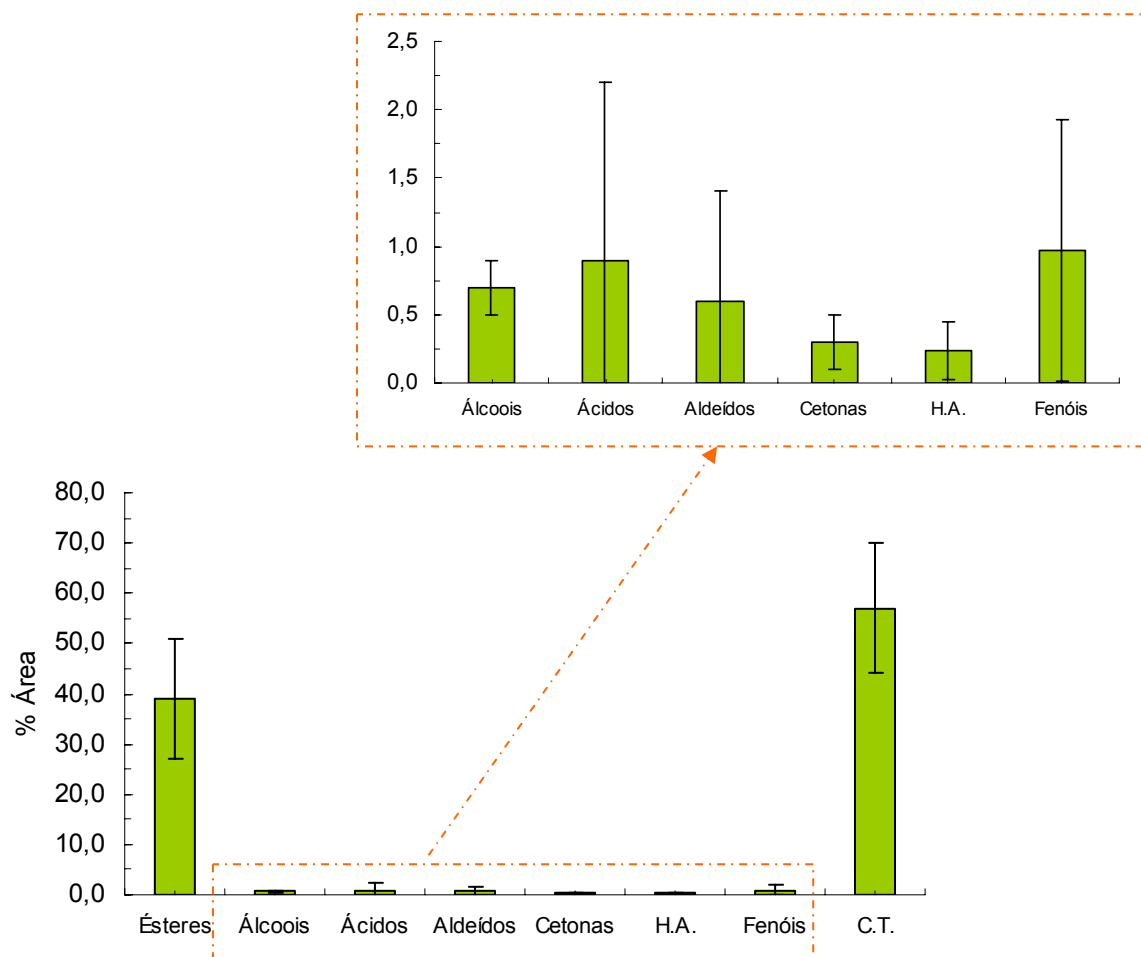


Figura 4.5- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita, pela metodologia de SPME (revestimento CW/DVB).

Os ésteres identificados são na sua maioria compostos de cadeia alifática não substituída, 19 compostos de cadeia alifática substituída, 16 compostos de cadeia insaturada e dois de cadeia cíclica. Os que ocupam maior percentagem de área são os ésteres de cadeia alifática de 12 carbonos (hexanoato de hexilo e octanoato de butilo (22%)), de 10 carbonos (hexanoato de butilo (17%), butanoato de hexilo (8%) e octanoato de etilo (3%)), de 8 carbonos (acetato de hexilo (12%), hexanoato de etilo (6%) e butanoato de butilo (3%)) e de 6 carbonos (butanoato de etilo (3%)). Todos estes

compostos, com excepção do octanoato de etilo e do octanoato de butilo, são compostos de potencial impacto no aroma das maçãs, com descritores de aroma frutados e florais, todos eles estão listados na Tabela 1.3 da introdução. O octanoato de etilo, na análise às maçãs obtidas no comércio local (secção 4.1) ocupava também 4% de área dos ésteres identificados. A percentagem de área do octanoato de butilo possivelmente foi afectada pela mistura com o hexanoato de hexilo, na secção 4.1 estes dois compostos não se apresentaram coeluídos, o hexanoato de hexilo é o éster maioritário ocupando 20 % da área dos ésteres identificados enquanto que o octanoato de butilo ocupava apenas 2% da área total dos ésteres. Individualmente, os ésteres que contribuem mais para a área dos compostos de cadeia alifática não substituída são o hexanoato de hexilo, cujo descritor é verde e herbáceo, e o hexanoato de butilo, de descritor frutado, ananás.

Os ésteres maioritários de cadeia alifática substituída, são o 2-metil-butanoato de hexilo (10%), o 2-metil-butanoato de etilo (2%), acetato de 2-metil butilo (2%) e o 2-metil-butanoato de butilo (1,5%). Os compostos 2-metil-butanoato de etilo e acetato de 2-metil-butilo são compostos também muito importantes no aroma das maçãs, já foram considerados como os compostos que mais contribuem para o aroma das maçãs “Fuji” (Echeverria *et al.*, 2003; Echeverria *et al.*, 2004; Komthong *et al.*, 2006), e o 2-metil-butanoato de etilo já foi considerado de potencial impacto no aroma de várias variedades de maçãs (Paillard, 1990; Dixon e Hewett, 2000) devido à quantidade presente e ao seu baixo limite de percepção sensorial (ver Tabela 1.3).

Dos ésteres insaturados destaca-se em percentagem de área, o *E*-4-decenoato de etilo (0,5%). Sobre este composto não existem dados sobre descritores e limites de percepção sensorial, apenas que foi identificado nas maçãs “Red Delicious” usando a metodologia de extracção líquido-líquido (Paillard, 1990).

A percentagem de área ocupada pelos compostos terpénicos é afectada pelo α -farneseno, facto este já observado na secção 4.1., os restantes compostos terpénicos foram identificados em quantidades vestigiais. No entanto, foi dado um destaque especial a estes compostos devido à sua potencial contribuição para o aroma, alguns destes compostos têm limites de percepção sensorial muito baixos (por exemplo, o limite de percepção sensorial em água do limoneno é 200 $\mu\text{g/Kg}$), assim a sua detecção é muito importante mesmo em quantidades vestigiais (Belitz *et al.*, 2004). A análise de varrimento permitiu detectar 7 compostos terpénicos: ocimeno, α -bergamoteno, α -farneseno, geranil acetona, nerolidol

(em mistura com a geranil acetona), farnesol e dendrolasina. Na análise das maçãs obtidas no comércio local foram identificados mais dois compostos terpénicos o limoneno e o cimeno. Foram por isso, realizadas análises em modo SIM com o objectivo de incrementar a capacidade de detecção destes compostos. Estas análises detectaram o limoneno, o cimeno e três isómeros do nerolidol.

Por comparação com a lista de compostos já identificados nas maçãs, compilados na Tabela 1.2 da secção 1.4, foram identificados ainda neste estudo:

- ✓ 14 ésteres- tiglatato de etilo, hexenoato de etilo, *E*-4-heptenoato de etilo, octanoato de metilo, *Z*-4- octenoato de etilo, sorbato de etilo, 3-hidroxi-butanoato de etilo, 2-butenato de hexilo, 3-metiltio-propanoato de etilo, 4-decenoato de metilo, hexanoato de *Z*-3-hexenilo, benzoato de etilo, octanoato de 2-metil-butilo e 3-hidroxi-octanoato de etilo;
- ✓ 1 ácido- ácido 2-metil-hexanóico;
- ✓ 4 hidrocarbonetos aromáticos- *p*-xileno, *o*-etiltolueno, vinilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno;
- ✓ 3 fenóis- anisol, 2,6-*bis*-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol e 2,4,6-*tri-sec*-butilfenol;
- ✓ 7 compostos terpénicos- cimeno, ocimeno, bergamoteno, geranil acetona, nerolidol, farnesol e dendrolasina.

Os compostos *E*-2-butenato de etilo, *E*-2-octenoato de etilo, octanoato de butilo, decanoato de etilo, *E*-4-decenoato de etilo, octanoato de pentilo, acetato de benzilo, *E*-2-*Z*-4-decadienoato de etilo e dodecanoato de etilo já tinham sido identificados nas metodologias de análise que recorrem à extracção com solventes, mas não tinham sido identificados na análise do espaço de cabeça das maçãs.

Em conclusão, o porta-enxerto, a árvore e a posição do fruto na árvore não são determinantes na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita. Esta composição volátil é constituída pelo composto maioritário α -farneseno, por uma numerosa família de ésteres e por compostos vestigiais das famílias dos álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e outros compostos terpénicos. Foram identificados novos compostos que podem ser característicos apenas da maçã ‘Bravo de Esmolfe’ ou como a metodologia utilizada possui maior sensibilidade do que as

usadas nos estudos anteriores, pode permitir identificar compostos não identificados anteriormente.

4.3. EFEITO DO ARMAZENAMENTO A 4°C NA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DA MAÇÃ ‘BRAVO DE ESMOLFE’

O armazenamento das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ é ainda, hoje em dia, assunto de estudo (Moldão-Martins *et al.*, 2003; Rocha *et al.*, 2004). O despacho que lhe concedeu a DOP não define o tipo de armazenamento, tendo por isso sido armazenadas em laboratório de acordo com os procedimentos da DRABL, armazenamento em câmara fria a 4°C. A composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ foi então analisada após 2, 3 e 4 meses de armazenamento a 4°C. É de salientar que as maçãs analisadas em Janeiro encontravam-se já na fase de senescência (Figura 1.9), apresentavam-se muito amarelas e enrugadas, impróprias para consumo.

Tal como aconteceu na análise dos dados após a colheita (Outubro), foi aplicado um teste de *t* emparelhado aos resultados obtidos para 2 meses (Novembro), 3 meses (Dezembro) e 4 meses (Janeiro) de armazenamento a 4°C. Este teste permitiu confirmar que tal como se pode verificar com as amostras após a colheita, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre quadrantes, entre árvores e entre porta-enxertos, na análise das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ nos meses de Novembro, Dezembro e Janeiro. Ou seja, o porta-enxerto, a árvore e a posição do fruto na árvore não têm efeitos estatisticamente significativos na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’. Na sequência destes resultados, os dados apresentados para avaliar o efeito do armazenamento a 4 °C correspondem à média de todas as réplicas em cada fase de análise: Outubro, Novembro, Dezembro e Janeiro.

Na Figura 4.6, está ilustrada a evolução da composição volátil em termos de áreas totais, nos meses de Outubro (após a colheita), Novembro (2 meses de armazenamento a 4°C), Dezembro (3 meses de armazenamento a 4°C) e Janeiro (4 meses de armazenamento a 4°C). Verificou-se um aumento na área total dos compostos do mês de Outubro para o mês de Janeiro, mas nos meses de Novembro e Dezembro, registaram-se valores intermédios que não apresentaram variações entre si.

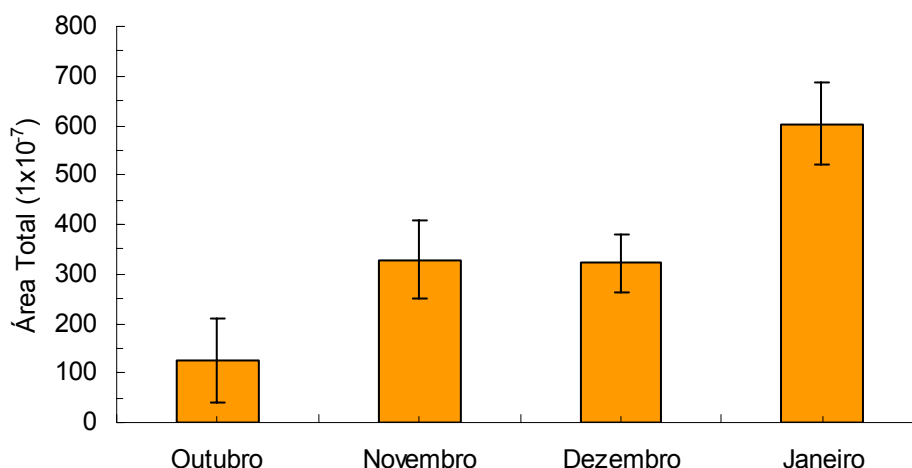


Figura 4.6- Evolução das áreas cromatográficas totais dos compostos voláteis da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento.

Na Tabela 4.3 estão indicados os compostos identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, armazenadas a 4°C durante os meses de Outubro, Novembro, Dezembro e Janeiro. Os dados apresentados no mês de Outubro são a média de todas as réplicas apresentadas na Tabela 4.2. Os valores obtidos para todas as réplicas analisadas de cada grupo (quadrantes, árvores e porta-enxertos) estão registados em anexo, nas Tabelas II A e B e III A, B, C, D e E. Foram identificados um total de 104 compostos, 72 ésteres, 7 álcoois, 5 ácidos, 3 aldeídos, 1 cetona, 5 hidrocarbonetos aromáticos, 4 fenóis e 7 compostos terpénicos. Em comparação com os compostos identificados após a colheita (Outubro), foram identificados quatro novos ésteres o butanoato de 3-hexenilo (pico nº59), o acetato de octilo (pico nº63), o nonanoato de etilo (pico nº71) e o decanoato de butilo (pico nº94) e um álcool, o 6-metil-5-hepteno-2-ol (pico nº62). O éster butanoato de 3-hexenilo não foi identificado na composição volátil das maçãs, os restantes compostos não foram identificados nas metodologias de análise do espaço de cabeça das maçãs. O álcool 6-metil-5-hepteno-2-ol foi já identificado na composição volátil das maçãs, nas metodologias de análise que recorrem à extracção com solventes, mas não nas metodologias de análise do espaço de cabeça (Tabela 1.2).

Tabela 4.3- Compostos voláteis identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’, pela metodologia de SPME-GC/MS (revestimento-CW/DVB), ao longo de 4 meses de armazenamento a 4°C, agrupados em famílias de compostos químicos.

pico nº	Composto	ident. ^a	Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
			Outubro		Novembro		Dezembro		Janeiro	
			n=39	CV (%)	n=32	CV (%)	n=30	CV (%)	n=15	CV (%)
	Ésteres									
1	Acetato de etilo	B;C	0,23	158	0,51	93	0,93	92	2,28	53
3	Propanoato de etilo	B;C	0,25	257	0,31	109	0,58	82	1,47	55
4	2-Metil-propanoato de etilo	B;C	0,05	169	0,08	89	0,12	77	0,39	60
5	Acetato de propilo	B;C	0,05	129	0,05	62	0,06	69	0,10	58
6	Butanoato de metilo	B;C	0,04	78	0,15	66	0,40	64	0,90	59
7	2-Metil-butanoato de metilo	B;C	0,07	74	0,10	97	0,20	102	0,38	64
8	Acetato de 2-metil-propilo	B;C	0,03	88	0,06	77	0,07	63	0,11	51
9	Butanoato de etilo	B;C	2,28	102	7,82	53	9,72	70	27,77	22
10	Propanoato de propilo	B;C	0,11	128	0,12	32	3,29	147	—	—
11	2-Metil-butanoato de etilo	B;C	1,16	224	3,64	102	4,79	78	10,47	58
12	Acetato de butilo	B;C	0,58	72	1,55	44	1,96	53	2,46	35
14	Acetato de 2-metil-butilo	B;C	0,88	97	2,06	79	3,23	76	4,78	48
16	Pentanoato de etilo	B;C	0,06	32	0,12	54	0,21	58	0,59	46
17	2-Metil-butanoato de propilo	B;C	0,10	149	0,15	68	0,18	76	0,61	55
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo		0,17	111	0,46	48	0,62	50	0,94	45
18	Propanoato de butilo	B;C	0,04	59	0,10	70	0,13	77	0,13	42
19	2-Metil-propanoato de 2-Metil-propilo	B;C	0,01	36	0,02	43	0,03	60	0,07	74
20	Butanoato de 2-metil-propilo	B;C	0,02	22	0,02	46	0,04	69	0,09	46
21	E-2-Butenoato de etilo	B;C	0,03	105	0,08	71	0,12	68	0,37	50
22	Acetato de pentilo	B;C	0,12	42	0,23	27	0,36	32	0,76	32
24	Hexanoato de metilo	B;C	0,06	72	0,28	89	0,93	63	2,28	57
26	Butanoato de butilo	B;C	1,67	50	2,50	50	2,64	52	2,94	47
27	2-Metil-butanoato de butilo	B;C	0,74	113	1,12	63	0,83	60	0,79	46

Tabela 4.3 (cont.)

Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
Outubro		Novembro		Dezembro		Janeiro	
n=39	CV (%)	n=32	CV (%)	n=30	CV (%)	n=15	CV (%)
3,29	220	14,70	65	22,29	67	62,84	29
1,27	184	0,20	67	0,44	51	0,95	35
0,13	63	0,14	67	0,21	74	0,29	46
6,14	76	12,75	20	15,07	27	27,07	23
0,04	158	0,04	72	0,07	61	0,29	44
0,02	93	0,03	66	0,05	71	0,13	40
0,03	58	0,06	39	0,07	37	0,09	22
0,22	38	0,24	51	0,26	52	0,35	33
0,54	155	1,68	49	2,16	51	4,18	35
0,04	41	—	—	—	—	—	—
0,15	104	0,20	49	0,19	79	0,26	36
0,16	218	0,28	84	0,45	64	1,40	38
0,20	110	0,49	57	1,11	39	1,07	37
0,06	99	0,09	74	0,15	55	0,39	30
0,08	41	0,13	40	0,19	40	0,42	29
0,05	83	0,08	31	0,08	43	0,20	29
0,02	—	0,02	27	0,03	35	0,06	21
—	—	0,09	45	0,20	58	0,51	56
8,41	69	17,28	38	19,43	39	25,79	37
4,05	66	10,04	36	12,36	36	21,42	46
5,00	131	14,12	54	13,47	42	24,38	29
1,69	168	6,04	66	6,97	56	20,43	31
—	—	0,02	30	—	—	—	—
0,40	103	0,66	61	0,95	50	1,93	35
0,46	64	0,18	142	0,47	149	0,08	12
—	—	0,17	43	0,19	51	0,35	25
0,18	61	0,30	116	0,59	109	1,26	69
1,19	52	1,78	32	2,11	27	4,22	22
0,25	60	0,41	52	0,42	55	1,00	36
0,22	—	0,09	107	0,36	66	0,66	96

Tabela 4.3 (cont.)

Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
Outubro		Novembro		Dezembro		Janeiro	
n=39	CV (%)	n=32	CV (%)	n=30	CV (%)	n=15	CV (%)
0,09	57	0,69	44	0,74	23	1,21	14
—	—	0,08	51	0,07	63	0,31	22
0,08	51	0,33	109	0,50	74	1,64	41
0,03	27	0,12	31	0,16	41	0,34	48
0,04	21	0,05	60	0,08	85	0,39	71
11,24	87	22,64	36	26,22	31	49,49	39
0,07	—	0,07	58	0,15	54	0,38	42
—	—	0,68	87	0,33	69	0,80	44
0,11	83	—	—	0,14	95	—	—
0,23	12	0,12	62	0,13	25	0,15	32
0,21	94	0,18	52	—	—	—	—
0,16	104	0,19	51	0,28	47	0,35	35
0,45	122	0,94	72	1,06	69	2,53	46
0,15	78	0,22	36	0,26	38	0,60	28
0,01	83	0,03	46	0,04	28	0,08	45
0,30	109	0,56	40	0,49	39	0,80	45
—	—	0,04	35	0,03	13	—	—
0,11	98	0,45	114	0,52	81	1,31	46
0,12	66	0,17	90	0,15	73	0,35	45
0,07	—	0,14	83	0,12	52	0,18	56
50,01	81	128,57	20	157,35	19	318,38	11
39,48	30	39,90	15	49,42	17	53,50	16
0,18	123	0,35	85	0,55	95	1,13	72
0,06	31	0,10	29	0,20	46	0,43	47
0,16	106	0,28	44	0,17	56	0,53	—
0,52	80	0,83	20	0,98	34	1,66	19
—	—	0,16	100	0,26	41	0,74	37
0,08	42	0,05	36	—	—	0,21	63
0,04	92	0,07	43	0,09	38	0,24	36

Tabela 4.3 (cont.)

Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										
			Outubro		Novembro		Dezembro		Janeiro	
			n=39	CV (%)	n=32	CV (%)	n=30	CV (%)	n=15	CV (%)
	Subtotal (área cromatográfica)		0,80	75	1,48	28	2,08	35	4,23	17
	Subtotal (%)		0,68	33	0,46	24	0,65	31	0,71	19
	Ácidos Carboxílicos									
64	Ácido acético	A;B;C	1,75	115	0,33	55	0,19	—	—	—
74	Ácido propanóico	B;C	0,48	180	0,09	57	0,08	32	0,16	—
81	Ácido butanóico	B;C	1,27	98	0,70	78	0,40	51	0,51	23
87	Ácido 2-metil-hexanóico	B;C	0,13	82	0,08	44	0,08	32	0,08	7
99	Ácido hexanóico	A;B;C	0,04	71	0,18	70	—	—	0,15	21
	Subtotal (área cromatográfica)		2,24	147	0,83	79	0,43	51	0,48	34
	Subtotal (%)		0,92	141	0,24	86	0,13	48	0,08	35
	Aldeídos									
36	Octanal	B;C	0,05	49	0,01	41	0,05	39	0,06	—
54	Nonanal	B;C	0,15	60	—	—	0,04	28	—	—
66	Decanal	B;C	0,12	66	0,07	65	—	—	0,25	44
	Subtotal (área cromatográfica)		0,28	70	0,05	94	0,08	52	0,18	73
	Subtotal (%)		0,58	130	0,02	89	0,02	53	0,03	57
	Cetonas									
47	6-Metil-5-hepteno-2-ona	B;C	0,14	53	—	—	0,30	23	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)		0,14	53	—	—	0,30	23	—	—
	Subtotal (%)		0,31	67	—	—	0,09	19	—	—
	Hidrocarbonetos aromáticos									
13	Etilbenzeno	B;C	0,01	39	—	—	0,02	31	—	—
15	p-Xileno	B;C	0,04	42	0,03	43	0,03	35	—	—
25	o-Etiltolueno	B;C	0,03	124	0,02	40	0,02	42	—	—
32	Vinilbenzeno	B;C	0,04	34	0,04	65	0,04	37	0,07	28
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	B;C	0,04	38	0,02	56	0,05	41	0,11	31
	Subtotal (área cromatográfica)		0,16	39	0,07	76	0,11	43	0,16	42
	Subtotal (%)		0,24	87	0,02	84	0,03	51	0,03	50
	Fenóis									
93	1-Metoxi-4-(1-propenil)-benzeno (Anisol)	B;C	0,07	43	—	—	—	—	—	—

Tabela 4.3 (cont.)

Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)											
Outubro			Novembro			Dezembro			Janeiro		
n=39		CV (%)	n=32		CV (%)	n=30		CV (%)	n=15		CV (%)
0,59	29		0,36	45		0,23	46		0,27	46	
0,11	46		—	—		0,18	—		—	—	
0,63	30		0,36	45		0,23	45		0,27	46	
0,97	99		0,12	58		0,08	50		0,04	49	
0,05	86		0,05	27		0,04	86		0,09	36	
0,14	86		0,46	89		0,76	52		1,89	53	
71,32	70		195,38	31		158,91	30		274,18	28	
0,07	57		0,15	—		0,10	43		—	—	
—	—		0,13	48		0,14	58		0,44	43	
0,05	28		0,10	52		0,09	27		—	—	
0,03	42		0,13	46		0,13	53		0,46	33	
0,11	64		0,56	81		0,58	60		1,18	71	
71,53	70		196,63	31		160,51	30		278,10	28	
56,93	22		59,01	10		49,26	18		45,29	19	
0,06	56		—	—		0,13	92		0,50	4	
0,52	33		0,43	48		—	—		—	—	
0,24	109		—	—		0,51	50		—	—	
0,10	50		0,23	60		0,75	15		0,08	21	
0,81	32		1,30	34		1,22	40		2,02	16	
0,28	52		0,38	33		0,45	22		0,88	36	
0,12	78		0,18	—		0,07	—		—	—	
—	—		0,18	66		—	—		—	—	
0,35	136		0,38	54		1,20	67		—	—	
0,17	—		0,20	—		0,31	—		—	—	
0,42	62		0,25	33		0,27	38		0,23	17	
—	—		0,09	62		0,16	19		0,39	25	
0,22	59		—	—		—	—		—	—	

Tabela 4.3 (cont.)

Área Cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
Outubro		Novembro		Dezembro		Janeiro			
n=39	CV (%)	n=32	CV (%)	n=30	CV (%)	n=15	CV (%)		
Subtotal (área cromatográfica)		0,78	96	1,05	37	1,45	69	1,96	35
Subtotal (%)		0,58	59	0,32	31	0,47	73	0,34	48
Total		125,26	67	328,70	24	322,04	18	603,59	14

^{a)} A-espectro de massa e tempo de retenção coincide com o padrão puro injectado; B-espectro de massa proposto pela base de dados Wiley 275; C-espectro de massa coincide com o espectro encontrado na literatura; D- espectro de massa obtido registado em anexo.

As famílias responsáveis pela quase totalidade da área cromatográfica são os ésteres e os compostos terpênicos (Figura 4.7). Os ésteres sofrem um ligeiro aumento na percentagem de área ocupada, variam de 39 % em Outubro para 54 % em Janeiro. Os compostos terpênicos sofrem uma ligeira diminuição na percentagem de área ocupada, variam de 57 % em Outubro para 45 % em Janeiro.

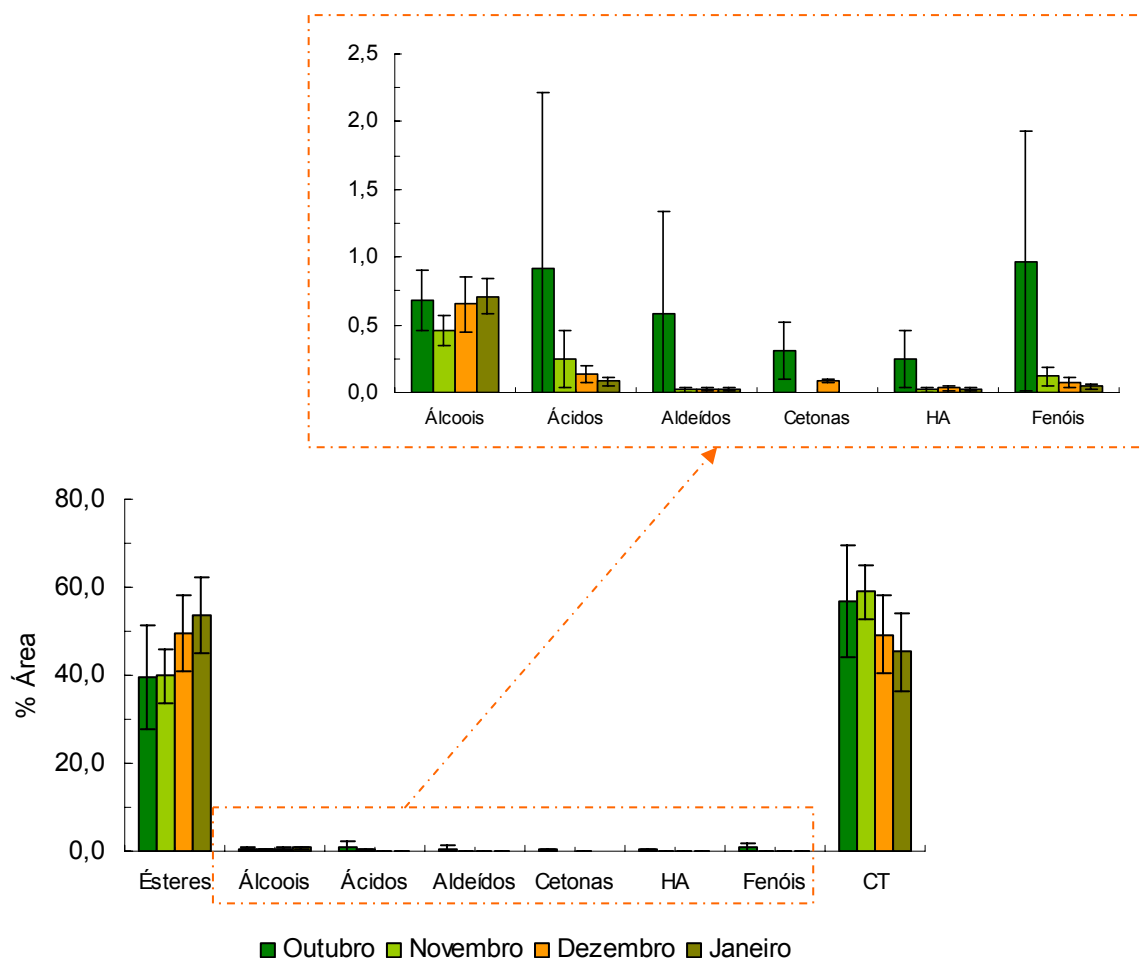


Figura 4.7- Percentagem de área cromatográfica por famílias de compostos químicos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ ao longo dos quatro meses de armazenamento, pela metodologia de SPME (revestimento CW/DVB).

A ocupar 4% da área em Outubro e 1% nos outros meses, estão os álcoois, os ácidos carboxílicos, os aldeídos, a cetona, os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis (Figura 4.7). Os álcoois parecem ocupar a mesma percentagem de área nos quatro meses,

aproximadamente 0,6 %. Os ácidos e fenóis sofrem uma forte diminuição na percentagem de área ocupada do mês de Outubro (após a colheita: ácidos-0,9 % e fenóis- 1 %) para o mês de Novembro (2 meses de armazenamento a 4°C: ácidos-0,2 % e fenóis- 0,1 %) e uma ligeira diminuição nos restantes meses. Os aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos sofrem uma forte diminuição na percentagem de área ocupada do mês de Outubro (após a colheita: aldeídos-0,6 % e hidrocarbonetos aromáticos- 0,2 %) para o mês de Novembro (2 meses de armazenamento a 4°C: aldeídos-0,02 % e hidrocarbonetos aromáticos- 0,02 %) nos restantes meses a percentagem de área ocupada mantém-se. Os dados obtidos para a cetona presente não permitem tirar conclusões pois apresenta-se na maioria dos casos em mistura com outros compostos.

Atendendo à elevada variabilidade dos dados ($7 < CV < 257$) é muito difícil analisar os dados da Tabela 4.3. Assim, nesta fase é interessante observar o perfil dos ésteres, dos compostos terpénicos e dos álcoois ao longo do armazenamento (Figura 4.8). Estas famílias de compostos sofrem um aumento das áreas cromatográficas de Outubro para Novembro, em Dezembro mantêm os valores de Novembro e sofrem novo aumento em Janeiro, este perfil corresponde ao perfil observado para as áreas totais (Figura 4.6). É de realçar ainda o perfil observado para o fenol 2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol (Figura 4.8), as áreas cromatográficas sofrem uma diminuição de Outubro para Novembro e Dezembro, e em Janeiro os valores mantêm-se. Os restantes grupos (ácidos, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos) não têm um perfil com uma tendência que se mantenha ao longo do tempo de armazenamento (Figura 4.8).

O aumento na área cromatográfica total de ésteres observado ao longo do armazenamento foi também observado por outros autores em maçãs da variedade “Bisbee Delicious” armazenadas seis meses a frio a 1°C (1% O₂, 2% CO₂) (Mattheis *et al.*, 1995), em maçãs da variedade “Rome” depois de armazenadas três meses a 0-1°C (Felman e Mattheis, 1995) e em maçãs da variedade “Anna” depois de armazenadas cinco semanas a 0°C e depois de dez dias a 20°C (Lurie *et al.*, 2002). Os compostos a afectar o aumento observado nas áreas cromatográficas na família dos ésteres são, por ordem decrescente de aumento: o hexanoato de etilo (pico nº28), o butanoato de etilo (pico nº9), o octanoato de etilo (pico nº58), o 2-metil-butanoato de etilo (pico nº11), o acetato de 2-metil-butilo (pico nº14), o butanoato de hexilo (pico nº56), o 2-metil-butanoato de hexilo (pico nº57), o acetato de hexilo (pico nº35), a mistura hexanoato de hexilo e octanoato de butilo e o

hexanoato de butilo (pico nº55). Estes compostos, com exceção do hexanoato de etilo, apresentam áreas cerca de 5 a 10 vezes superiores no mês de Janeiro em comparação com o mês de Outubro. No caso do hexanoato de etilo o aumento de área chega a ser 20 vezes superior. Com exceção do octanoato de etilo, do octanoato de butilo e do 2-metil-butanoato de hexilo, todos estes compostos foram já identificados como compostos de impacto no aroma das maçãs (Tabela 1.3). Os hexanoatos de etilo, hexilo e butilo, que ocupam a maior percentagem de área da família dos ésteres no mês de Janeiro, são muito importantes no aroma das maçãs, os seus descritores caracterizam-se por aroma a maçã, verde e doce. O octanoato de etilo, e o 2-metil-butanoato de hexilo tal como acontecia no mês de Outubro, também parecem ter um papel importante na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’.

O composto a afectar o aumento de área na família dos compostos terpénicos é o α -farneseno, apresentando uma área cromatográfica no mês de Janeiro cerca de 4 vezes superior à área do mês de Outubro (Figura 4.9). Este composto é normalmente associado à queimadura superficial das maçãs, um problema que tem origem no armazenamento a frio. Paliyath *et al.* (1997) observaram também um aumento nos valores do α -farneseno com a proximidade da senescência, no entanto, não é ainda claro como é que grandes quantidades de α -farneseno numa determinada variedade influencia a queimadura superficial.

Dada a importância dos restantes compostos terpénicos identificados em quantidades vestigiais foi também observado o seu perfil ao longo do armazenamento (Figura 4.9). O ocimeno, o bergamoteno, o farnesol e a dendrolasina apresentaram um aumento nas áreas cromatográficas de Outubro para Janeiro, e valores intermédios que não apresentaram variações entre si nos meses de Novembro e Dezembro. Ou seja, apesar de estarem presentes em quantidades vestigiais apresentaram o mesmo perfil observado para as áreas totais. A geranil acetona não tem um perfil com uma tendência que se mantenha ao longo do armazenamento. O nerolidol não foi detectado na análise de varrimento no mês de Outubro, mas nos restantes meses parece seguir a mesma tendência que a maioria dos compostos terpénicos. Mas observando a evolução dos resultados das análises em modo SIM (Figura 4.10) os três isómeros do nerolidol apresentam a mesma tendência, o mesmo não se pode dizer do limoneno e do cimeno.

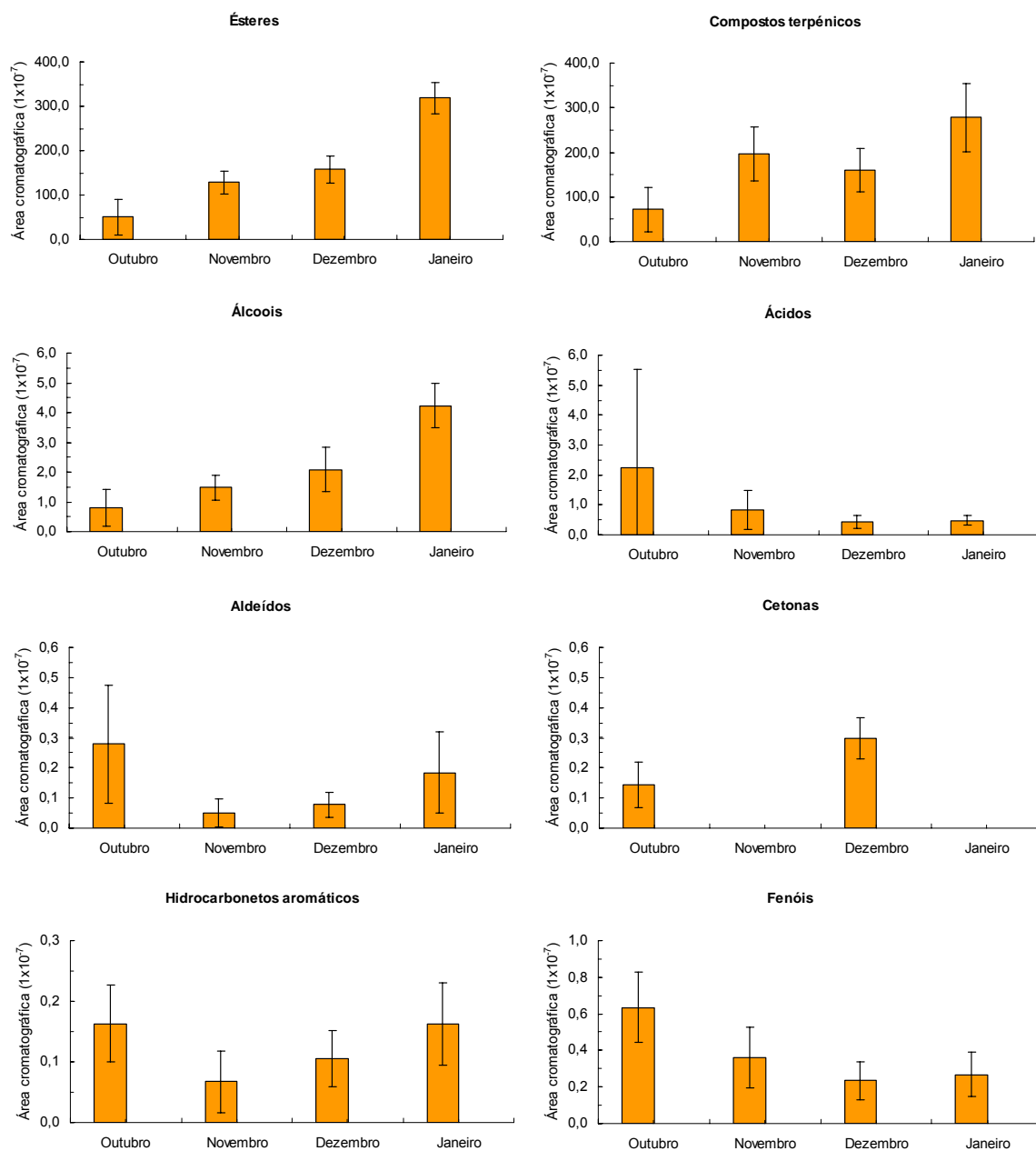


Figura 4.8- Evolução das áreas cromatográficas dos compostos voláteis, agrupados por famílias, da maçã Bravo de Esmolfe, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4 °C.

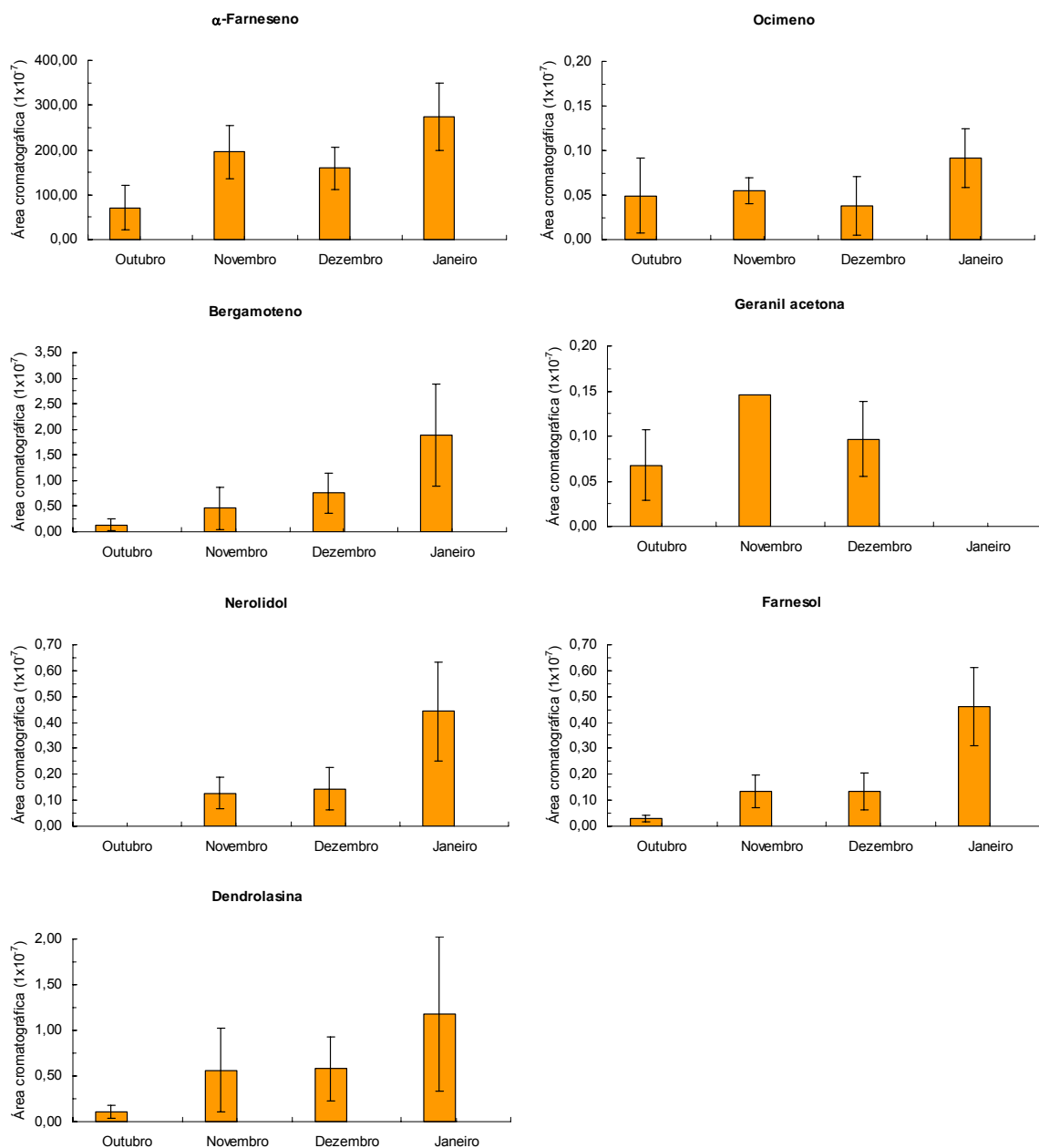


Figura 4.9- Evolução das áreas cromatográficas dos compostos terpênicos α -farneseno, ocimeno, bergamoteno, geranil acetona, nerolidol, farnesol e dendrolasina, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.

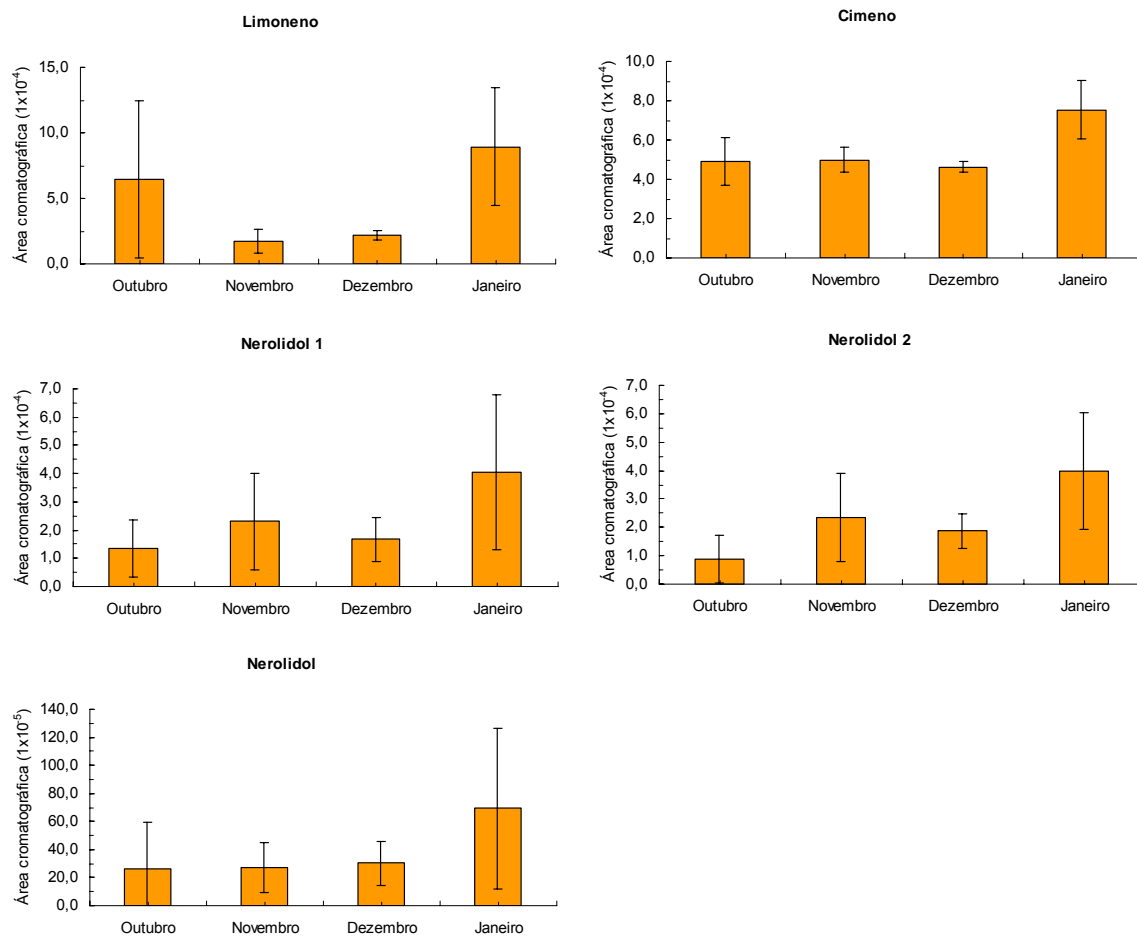


Figura 4.10- Evolução das áreas cromatográficas das análises em SIM, dos compostos terpênicos limoneno, cimen, nerolidol, nerolidol 1 e nerolidol 2, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.

As áreas cromatográficas totais dos álcoois apresentaram a mesma tendência observada para os ésteres e compostos terpênicos. Individualmente, com exceção do etil-1-hexanol e do 6-metil-5-hepteno-2-ol que não foi identificado no mês de Outubro, os álcoois identificados apresentam a mesma tendência de evolução ao longo do armazenamento (Figura 4.11). O aumento observado nas áreas cromatográficas dos álcoois ao longo do armazenamento a 4°C, foi também observado nas maçãs da variedade “Bisbee Delicious” depois de armazenadas seis meses a frio a 1°C (Mattheis *et al.*, 1995). No entanto, uma diminuição de álcoois foi observada em maçãs da variedade “Anna” depois de armazenadas cinco semanas a 0°C (Lurie *et al.*, 2002).

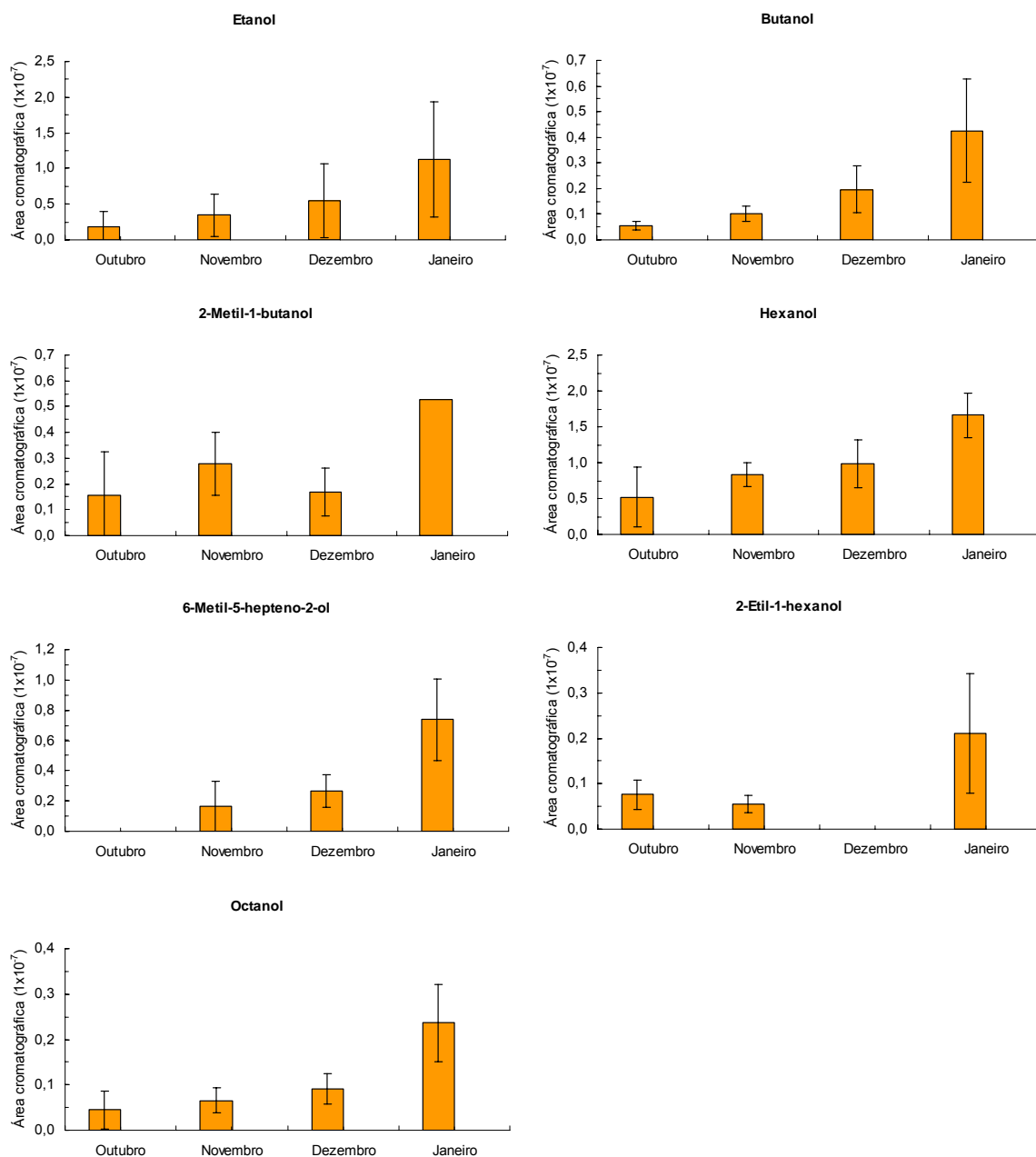


Figura 4.11- Evolução das áreas cromatográficas dos álcoois etanol, butanol, 2-metil-1-butanol, hexanol, 6-metil-5-hepteno-2-ol, 2-etil-1-hexanol e octanol, observadas ao longo dos quatro meses de armazenamento a 4°C.

Para confirmar a distinção das amostras ao longo dos meses de armazenamento a 4°C foi aplicada uma análise por componentes principais aos resultados obtidos para o porta-enxerto PAJAM2 e para o porta-enxerto MM106 (Figura 4.12).

Na Figura 4.12-a observa-se que as amostras dos dois porta-enxertos estão dispostas ao longo do PC1, que explica 34% da variabilidade. Pode observar-se a distinção de três grupos: um grupo situado no PC1 negativo correspondente às amostras analisadas no mês de Outubro; outro grupo situado no PC1 negativo e positivo, muito próximo do zero, que corresponde às amostras analisadas nos meses de Novembro e Dezembro; e um terceiro grupo situado no PC1 positivo correspondente às amostras analisadas no mês de Janeiro. Ou seja, observa-se uma clara distinção entre as amostras analisadas em Outubro (após a colheita) e as amostras analisadas em Janeiro (4 meses de armazenamento a 4°C). As amostras analisadas em Novembro e Dezembro confundem-se entre elas no segundo grupo, mas podem distinguir-se das amostras analisadas em Outubro e Janeiro.

A observação da Figura 4.12-a permite também verificar que não é possível fazer distinguir as amostras do porta-enxerto PAJAM2, do porta-enxerto MM106, confirmando assim o resultado obtido para o teste de *t* emparelhado aplicado.

Pela análise das contribuições factoriais (Figura 4.12-b) as amostras de Outubro relacionam-se com os aldeídos octanal (36), nonanal (54) e decanal (66), com os hidrocarbonetos aromáticos etilbenzeno (13), *p*-xileno (15) e *o*-etiltolueno (25), com os fenóis anisol (93) e 2,6-*bis*-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol (102), com o éster acetato de hexenilo (42), com a cetona 6-metil-5-hepteno-2-ona (47), com o álcool 2-etil-1-hexanol (67), com o composto terpénico geranil acetona (97) e a mistura dendrolasina e 2,4,6-*tri-sec*-butilfenol. O composto 6-metil-5-hepteno-2-ona está relacionado com o mês de Outubro pois é apenas neste mês que o seu pico não se encontra coeluído com outros compostos. A mistura dendrolasina e 2,4,6-*tri-sec*-butilfenol só existe no mês de Outubro, nos outros meses a dendrolasina apresenta-se num pico bem definido e o 2,4,6-*tri-sec*-butilfenol não é detectado.

As amostras do mês de Janeiro, pela análise das contribuições factoriais (Figura 4.12-b), estão relacionadas com uma maioria de ésteres, pelos álcoois etanol (2), butanol (23), hexanol (50), octanol (76) e 6-metil-5-hepteno-2-ol (62) e pelos compostos terpénicos bergamoteno (90), farneseno (91), nerolidol (98), farnesol (101) e dendrolasina (103).

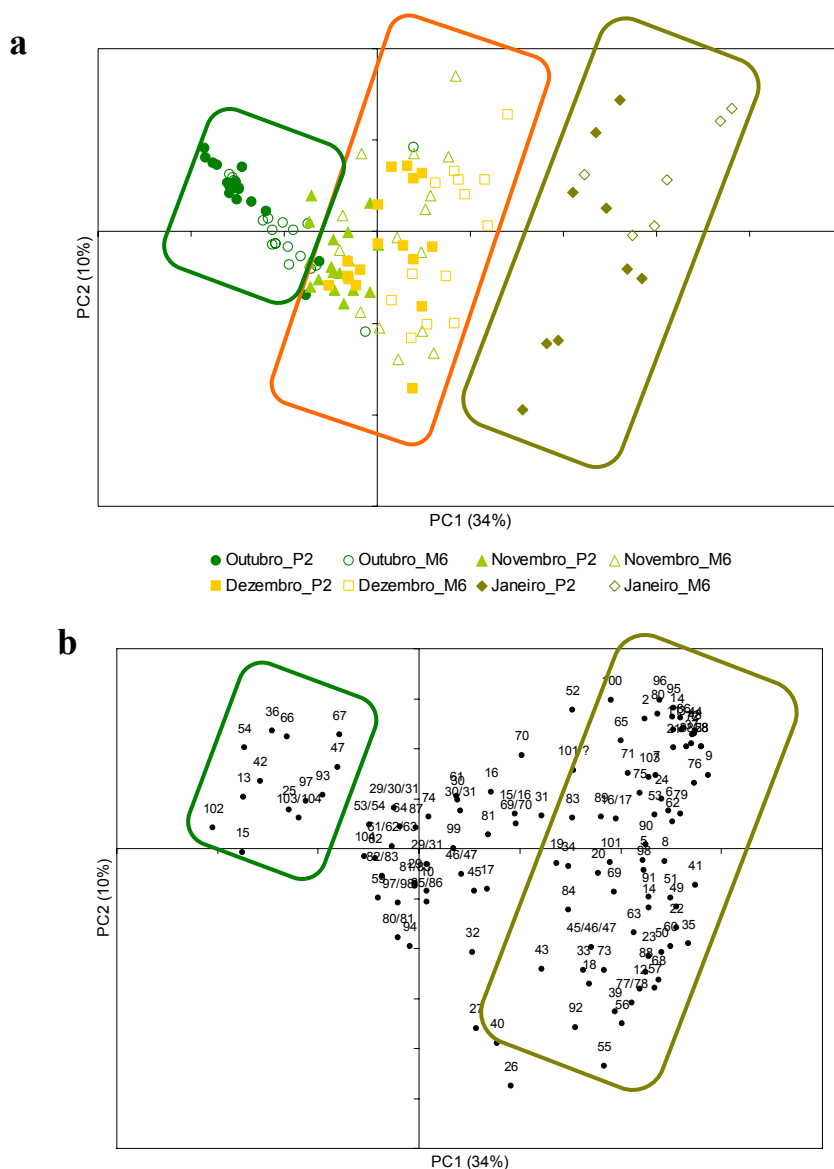


Figura 4.12- Análise por componentes principais das áreas normalizadas de todos os compostos identificados, nos quatro meses de armazenamento a 4°C, para o porta-enxerto PAJAM2 (P2) e MM106 (M6). (a) coordenadas factoriais, (b) contribuições factoriais.

Sendo a maçã um fruto climatérico, ou seja, o seu amadurecimento prossegue após a colheita (Figura 1.9), parece que a análise por componentes principais distingue um estado de maturação menos avançado das maçãs (amostras analisadas após a colheita) com

um estado de maturação mais avançado (amostras analisadas depois de 4 meses de armazenamento), podendo-se observar essa evolução ao longo do armazenamento a 4°C. A confirmar este resultado, está a relação observada dos compostos com cada grupo de amostras, aldeídos relacionados com as maçãs analisadas após a colheita e uma grande quantidade de ésteres relacionados com as maçãs analisadas depois de 4 meses de armazenamento a 4°C. Na literatura os aldeídos têm sido relacionados com estados de maturação precoce das maçãs (Paillard, 1990; Knee, 1993), sendo observada a sua diminuição ao longo do armazenamento a frio (Paillard, 1990; Mattheis *et al.*, 1991; Fellman e Mattheis, 1995). Grandes quantidades de ésteres são relacionadas de acordo com a literatura, com estado de maturação avançado das maçãs (Paillard, 1990; Mattheis *et al.*, 1991; Fellman e Mattheis, 1995).

O armazenamento das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ a 4°C ao longo de quatro meses provoca alterações na sua composição volátil. As alterações observadas são um aumento nas áreas cromatográficas dos ésteres, dos compostos terpénicos e dos álcoois segundo um mesmo perfil. Na família dos ésteres o aumento mais significativo verificou-se com o hexanoato de etilo, composto considerado na literatura como muito importante no aroma das maçãs, cujo descritor se caracteriza por aroma a maçã, verde e doce (Tabela 1.3). Na família dos compostos terpénicos o aumento mais significativo foi no composto maioritário α -farneseno, o seu aumento foi também observado por outros autores com a proximidade da senescência (Paliyath *et al.*, 1997). Na família dos álcoois o aumento mais significativo foi observado no hexanol, também um composto importante no aroma das maçãs (Tabela 1.3). Outra alteração observada na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ com o armazenamento a 4°C foi o aparecimento de quatro novos ésteres e um álcool. Uma análise por componentes principais permitiu observar a evolução do amadurecimento das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ armazenadas a 4°C. Permitindo distinguir as maçãs após a colheita de maçãs armazenadas 4 meses a 4°C, já em período de senescência. Além disso, esta análise permitiu relacionar maçãs após colheita com aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis um éster e um composto terpénico, e maçãs armazenadas 4 meses a 4°C com a maioria dos ésteres presentes, dos álcoois e dos compostos terpénicos.

4.4. PERFIL VOLÁTIL DA MAÇÃ ‘BRAVO DE ESMOLFE’

O perfil volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ encontrado usando a metodologia de SPME-GC/MS (usando o revestimento CW/DVB), é constituído pelo α -farneseno composto maioritário, por uma numerosa família de ésteres e por outros compostos das famílias dos álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos terpénicos. De todos os compostos voláteis e semi-voláteis identificados será importante avaliar num trabalho futuro, o seu potencial contributo para o aroma das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’. Começando por avaliar a importância de cada composto pelo seu limite de percepção sensorial e os seus descritores (quando conhecidos), e neles fazer incidir estudos de olfactometria.

Os compostos identificados nas maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ e identificados em outras variedades de maçãs, reconhecidos como compostos de potencial impacto no aroma das maçãs estão apresentados na Tabela 4.4. Estes compostos realçaram neste estudo pois ocupavam uma percentagem de área significativa de todos os compostos identificados no estudo da composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ após a colheita, assim como uma relação com as maçãs analisadas depois de 4 meses de armazenamento a 4°C (álcoois) e com excepção de dois desses compostos (hexanoato de butilo, butanoato de butilo) todos eles sofreram aumentos nas áreas cromatográficas com o armazenamento a 4°C.

Existem no entanto compostos identificados pela primeira vez na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ que se realçam, pois pertencem a famílias que se caracterizam por possuírem limites de percepção sensorial baixos, a família dos compostos terpénicos e dos compostos de enxofre (Belitz *et al.*, 2004). Estes compostos são apresentados na Tabela 4.5, são eles os compostos terpénicos ocimeno, cimeno, bergamoteno, geranil acetona, nerolidol e farnesol e o éster 3-metiltio-propanoato de etilo. Estes compostos terpénicos podem ser característicos apenas desta variedade, ou seja, compostos varietais da maçã ‘Bravo de Esmolfe’. No entanto esta hipótese para ser validada exige estudos de caracterização de outras variedades de maçãs, com a mesma metodologia.

Foram ainda identificados compostos em comum com outras variedades de maçãs mas que até agora não foram considerados importantes no aroma das maçãs, mas que este estudo leva a crer que poderão de algum modo contribuir para o aroma das maçãs ‘Bravo

Tabela 4.4- Estrutura química e respectivo descritor de aroma de compostos identificados no perfil de aroma da maçã ‘Bravo de Esmolfe’, comuns com outras variedades de maçãs.

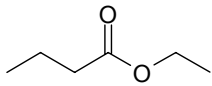
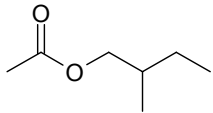
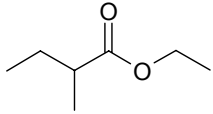
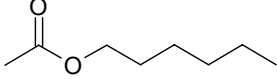
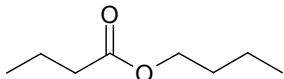
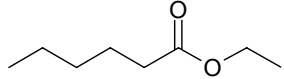
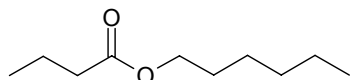
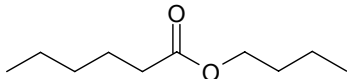
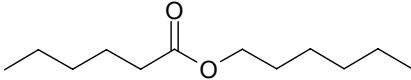
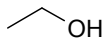
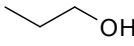
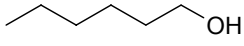
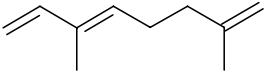
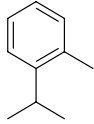
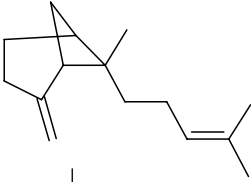
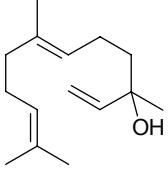
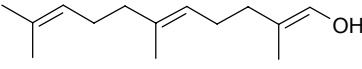
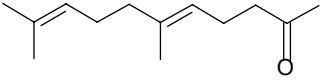
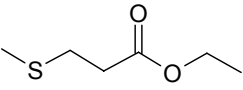
Composto	Estrutura	Descritor
Ésteres		
C₆ Butanoato de etilo C ₆ H ₁₂ O ₂		ananás; frutado; banana
C₇ Acetato de 2-metil-butilo C ₇ H ₁₄ O ₂		maçã, banana, solvente
2-Metil-butanoato de etilo C ₇ H ₁₄ O ₂		maçã; ameixa; frutado; verde
C₈ Acetato de hexilo C ₈ H ₁₆ O ₂		maçã; pêra; doce; floral
Butanoato de butilo C ₈ H ₁₆ O ₂		maçã; pêra; ananás
Hexanoato de etilo C ₈ H ₁₆ O ₂		maçã; ananás; frutado; fresco; doce
C₁₀ Butanoato de hexilo C ₁₀ H ₂₀ O ₂		ananás; doce
Hexanoato de butilo C ₁₀ H ₂₀ O ₂		ananás; frutado;
C₁₂ Hexanoato de hexilo C ₁₂ H ₂₄ O ₂		verde; herbáceo
Álcoois		
C₂ Etanol C ₂ H ₆ O		alcoólico
C₄ Butanol C ₄ H ₁₀ O		doce
C₆ Hexanol C ₆ H ₁₂ O		verde; herbáceo

Tabela 4.5- Estrutura química e respectivo descritor de aroma de compostos identificados apenas no perfil de aroma da maçã ‘Bravo de Esmolfe’.

Composto	Estrutura	Descritor
Monoterpenos		
Ocimeno $C_{10}H_{16}$		floral, rosa, especiaria, cravo ^{c)}
Cimeno $C_{10}H_{14}$		cítrico ^{a)}
Sesquiterpenos		
Bergamoteno $C_{15}H_{24}$		frutado, bergamota ^{d)}
Nerolidol $C_{15}H_{26}O$		cítrico, verde, maçã ^{a)}
Farnesol $C_{15}H_{26}O$		floral, gorduroso ^{a)}
Cetona		
Geranil acetona $C_{13}H_{22}O$		floral, doce ^{c)}
Éster		
3-metiltio-propanoato de etilo $C_6H_{12}O_2S$		cítrico, frutado ^{a)}

^{a)} Flavors & Fragrances, 2001-02; ^{b)} Jirovetz *et al.*, 2002; ^{c)} Jordán *et al.*, 2002; ^{d)} ; ^{e)} Tandon *et al.*, 2000.

de Esmolfe’, como é o caso do limoneno, do octanoato de etilo e do 2-metil-butanoato de hexilo.

5. CONCLUSÃO

O perfil volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ determinado por SPME-GC/MS (usando o revestimento CW/DVB), é constituído pelo composto maioritário α -farneseno, por uma numerosa família de ésteres e por compostos vestigiais das famílias dos álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos terpénicos.

Verificou-se por teste de *t* emparelhado a uma distribuição normal com 95% de confiança e por análise de componentes principais aplicados aos dados obtidos, que não existem diferenças significativas entre quadrantes, árvores e porta-enxertos. Ou seja, o porta-enxerto usado, a disposição da árvore e a disposição do fruto na árvore não interferem na composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’. No entanto, para validar esta conclusão são necessários estudos pedoclimáticos em vários anos, para poderem ser tidos em conta factores ambientais aleatórios.

A metodologia usada permitiu a identificação de compostos que não tinham sido identificados na composição volátil das maçãs, nomeadamente ésteres e compostos terpénicos. Estes compostos são normalmente importantes no aroma, estando associados a descritores florais e frutados, e no caso dos compostos terpénicos são também importantes para a caracterização varietal. Este facto foi tido em conta na selecção do revestimento CW/DVB da fibra de SPME, dado que este revestimento permite a extracção da fracção mais volátil e com maior número de compostos nos primeiros quinze minutos, onde se encontram ésteres de cadeia mais curta e compostos terpénicos.

Num trabalho futuro será necessário confirmar toda a identificação efectuada, comparando com os tempos de retenção e espectros de massa de padrões puros, pois a identificação da maioria dos compostos foi apenas efectuada por comparação dos espectros de massa com os espectros existentes na base de dados Wiley 275 e na literatura.

Os resultados obtidos mostraram que a composição volátil das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ sofre alterações com o armazenamento a 4°C ao longo de quatro meses. As alterações observadas foram um aumento nas áreas cromatográficas dos ésteres, dos compostos terpénicos e dos álcoois segundo um mesmo perfil. Este perfil caracteriza-se por: um aumento observado da análise do mês após a colheita (Outubro) para a análise de dois meses de armazenamento (Novembro); do segundo (Novembro) para o terceiro mês (Dezembro) de armazenamento não se verifica qualquer alteração; do terceiro mês (Dezembro) para o quarto mês (Janeiro) de armazenamento observa-se novamente um

aumento da área cromatográfica dos mesmos compostos. Outra alteração observada foi o aparecimento de quatro ésteres e um álcool.

Uma análise por componentes principais permitiu distinguir três grupos nas análises efectuadas e relacionar os compostos com cada um dos grupos. Um grupo contendo as amostras analisadas no mês após a colheita (Outubro), outro contendo as amostras analisadas com dois e três meses de armazenamento a 4°C (Novembro e Dezembro) e um terceiro grupo contendo as amostras analisadas com quatro meses de armazenamento a 4°C (Janeiro). Ao grupo a que pertencem as amostras analisadas no mês de Outubro foram relacionados compostos da família dos aldeídos, dos hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, um álcool, um éster e um composto terpénico. Os compostos relacionados com o grupo a que pertencem as amostras analisadas no mês de Janeiro foram álcoois, compostos terpénicos e uma maioria de ésteres. O que permitiu concluir que esta análise segue a evolução do estado de maturação das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ armazenadas a 4°C, distinguindo maçãs analisadas após a colheita com maçãs armazenadas quatro meses a 4°C.

Num trabalho futuro, de todos os compostos voláteis e semi-voláteis identificados será necessário avaliar o seu potencial contributo para o aroma das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’, para que se perceba como é que cada um contribui para o estado de maturação com o qual está relacionado.

Os compostos que por este estudo parecem estar relacionados com o aroma varietal desta maçã, são aqueles que pertencem a famílias que possuem limites de percepção sensorial baixos como o ocimeno, o cimeno, o bergamoteno, a geranil acetona, o nerolidol, o farnesol e o 3-metiltio-propanoato de etilo todos eles com descritores frutados, cítricos e florais. Além do mais, estes compostos foram todos identificados pela primeira vez na maçã, permitindo supor que estes compostos possam ser compostos varietais da maçã ‘Bravo de Esmolfe’. No entanto, esta hipótese só será validada se forem realizados estudos de caracterização de outras variedades de maçãs utilizando a metodologia utilizada neste estudo.

6. BIBLIOGRAFIA

- Augusto, F.; Lopes, A.L.; Zini, C.A.** Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. *Trends Anal. Chem.*, **2003**, 22, 160-169.
- Avelar, M.L.** Selecção do momento óptimo de colheita dos frutos. Frutos, Legumes & Flores, **1993**, 10, 27-30.
- Bai, J.; Hagenmaier, R.D.; Baldwin, E.A.** Volatile response of four apple varieties with different coatings during marketing at room temperature. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 7660-7668.
- Belitz, H.D.; Grosch, W.; Schieberle, P.** Food Chemistry. Springer Verlag, **2004**, Capítulo 5 e 18.
- Coelho, E.; Rocha, S.M.; Delgadillo, I.; Coimbra, M.A.** Headspace-SPME applied to varietal volatile components evolution during *vitis vinifera* L. cv 'Baga' ripening. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, (no prelo).
- Dimick, P.S.; Hosckin, J.C.** Review of apple flavor- State of the art. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **1981**, 18, 387-409.
- Dixon, J.; Hewett, E.W.** Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. *New Zeal. Crop Hort.*, **2000**, 28, 155-173.
- Echeverría, G.; Fuentes, M.T.; López, M.L.** Relationships between volatile production, fruit quality and sensory evaluation of Fuji apples stored in different atmospheres by means of multivariate analysis. *J. Sci. Food Agric.*, **2003**, 84, 5-20.
- Echeverría, G.; Fuentes, T.; Graell, I.L.; López, M.L.** Aroma volatile compounds of "Fuji" apples in relation to harvest date and cold storage technology. A comparison of two seasons. *Postharvest Biol. Technol.*, **2004**, 32, 29-44.

- Fan, X.; Mattheis, J.P.; Fellman, J.K.; Paterson, M.E.** Effect of methyl jasmonate on ethylene and volatile production by summered apples depends on fruit developmental stage. *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, 208-211.
- Fan, X.; Mattheis, J.P.** Impact of 1-methylcyclopropene and methyl jasmonate on apple volatile production. *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47, 2847-2853.
- Fallik, E.; Archbold, D.D.; Hamilton-Kemp, T.R.; Loughrin, J.H.; Collins R.W.** Heat treatment temporarily inhibits aroma volatile compound emission from Golden Delicious apples. *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, 4038-4041.
- Fellman, J.K.; Mattheis, J.P.** Ester Biosynthesis in Relation to Harvest Maturity and Controlled-Atmosphere Storage of Apples. In : Rouseff, R.L., Leahy, M.M. (Ed), *Fruit Flavors- Biogenesis, Characterization, an Authentication*, American Chemical Society, **1995**, Capítulo 14.
- Ferreira, J.T.** Variedades de macieira. Instituto Nacional de Investigação Agrária, Alcobaca, **1994**, pp 101-102.
- Filonow, A.B.** Mycoactive acetate esters from apple fruit stimulate adhesion and germination of conidia of the gray mold fungus. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 3137-3142.
- Flavors & Fragrances-** The essence of excellence. Sigma Aldrich, 2001-2002.
- Górecki, T.; Pawliszyn, J.** The effect of sample volume on quantitative analysis by solid phase microextraction. Part 1. Theoretical considerations. *Analyst*, **1997**, 122, 1079-1086.
- Górecki, T.; Yu, X.; Pawliszyn, J.** Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. *Analyst*, **1999**, 124, 643-649.

- Hern, A.; Dorn, S.** Induced emissions of apple fruit volatiles by the codling moth: changing patterns with different time periods after infestation and different larval instars. *Phytochemistry*, **2001**, 57, 409-416.
- Hern, A.; Dorn, S.** Monitoring seasonal variation in apple fruit volatile emissions in situ using solid-phase microextraction. *Phytochem Anal.*, **2003**, 14, 232-240.
- Jirovetz, L.; Smith, D.; Buchbauer, G.** Aroma compound analysis of *Eruca sativa* (Brassicaceae) SPME headspace leaf samples using GC, GC-MS, and olfactometry. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 4643-4646.
- Jordán, M.J.; Goodner, K.L.; Shaw, P.E.** Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*Passiflora edulis Sims F. Flavicarpa degner*) by GC-MS and GC/O. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 1523-1528.
- Kataoka, H.; Lord, H.L.; Pawliszyn, J.** Applications of solid-phase microextraction in food analysis-Review. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 880, 35-62.
- Knee, M.** Pome Fruits. In: Seymour, G.B., Taylor, J.E., Tucker, G.A. (Ed), *Biochemistry of Fruit Ripening*, Chapman & Hall, **1993**, Capítulo 11.
- Komthong, P.; Hayakawa, S.; Katoh, T.; Igura, N.; Shimoda, M.** Determination of potent odorants in apple by headspace gas dilution analysis. *Lebensm.-Wiss. u-Technol.*, **2006**, 39, 472-478.
- Lal Kaushal, B.B.; Sharma, P.C.** Apple. In: Salunkhe, D.K., Kadam, S.S. (Ed), *Handbook of Fruit science and technology- Production, Composition, Storage and Processing*, Marcel Dekker, Inc., **1995**, Capítulo 5.
- Lampreia, F.** Caracterização e controlo varietal de porta-enxertos de macieira. Curso de inspectores de Campo de Fruteiras, **1997**, pp 17.

- Louch, D.; Motlagh, S.; Pawliszyn, J.** Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1187-1199.
- Lord, H.L.; Pawliszyn, J.** Evolution of solid-phase microextraction technology. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 885, 153-193.
- Lurie, S.; Pre-Aymard, C.; Ravid, U.; Larkov, O.; Fallik, E.** Effect of 1-Methylcyclopropene on Volatile Emission and Aroma in Cv. Anna Apples. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 4251-4256.
- Matich, A.J.; Rowan, D.D.; Banks, N.H.** Solid phase microextraction for quantitative headspace sampling of apple volatiles. *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 4114-4118.
- Mattheis, J.P.; Buchanan, D.A.; Fellman, J.K.** Volatile compound production by Bisbee Delicious apples after sequential atmosphere storage. *J. Agric. Food Chem.*, **1995**, 43, 194-199.
- Mattheis, J.P.; Fellman, J.K.** Preharvest factors influencing flavour of fresh fruit and vegetables. *Postharvest Biol. Technol.*, **1999**, 15, 227-232.
- Mattheis, J.P.; Fellman, J.K.; Chen, P.M.; Paterson, M.E.** Changes in headspace volatiles during physiological development of Bisbee Delicious apple fruit. *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, 39, 1902-1906.
- Moldão-Martins, M.; Beirão-Da-Costa, S.M.; Beirão-Da-Costa, M.L.** The effects of edible coatings on postharvest quality of the “Bravo de Esmolfe” apple. *Eur. Food Res. Technol.*, **2003**, 217, 325-328.
- Paillard, N.M.M.** The Flavour of Apples, Pears and Quinces. In: Morton, I.D.; Macleod, A.J. (Ed.), *Food Flavors- PartC- The Flavour of Fruits*, Elsevier, **1990**, Capítulo 1.

- Paliyath, G.; Whiting, M.D.; Stasiak, M.A.; Murr, D.P.; Clegg, B.S.** Volatile production and fruit quality during development of superficial scald in Red Delicious apples. *Food Research International*, **1997**, 30, 95-103.
- Pawliszyn, J.** Theory of solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. Sci.* **2000**, 38, 270-278.
- Pérès, C.; Begnaud, F.; Eveleigh, L.; Berdagué, J.L.** Fast characterization of foodstuff by headspace mass spectrometry (V-MS). *Trends Anal. Chem.*, **2003**, 22, 858-866.
- Pillonel, L.; Bosset, J.O.; Tabacchi, R.** Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of food volatile. A review. *Lebensm.-Wiss. u- Technol.*, **2002**, 35, pp 14.
- Roberts, D.B.; Acree, T.E.** Developments in the isolation and characterization of β -Damascenone precursors from apples. In: Rouseff, R.L.; Leahy, M.M. (Ed), *Fruit Flavors- Biogenesis, characterization, an authentication*, American Chemical Society, **1995**, Capítulo 17.
- Rocha, A.M.C.N.; Barreiro, M.G.; Morais, A.M.M.B.** Modified atmosphere package for apple "Bravo de Esmolfe". *Food Control*, **2004**, 15, 61-64.
- Rocha, S.M.; Augusto, D.; Barros, A.; Coimbra M.A.** Volatile multivariate analysis of three apple varieties. *Actas do 6º encontro de Química dos Alimentos*, **2003**, 556-561.
- Rocha, S.; Ramalheira, V.; Barros, A.; Delgadillo, I.; Coimbra M.A.** Headspace solid phase microextraction (SPME) analysis of flavor compounds in wines. Effect of the matrix volatile composition in the relative response factors in a wine model. *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 5142-5151.

- Saevels, S.; Lammertyn, J.; Berna, A.Z.; Veraverbeke, E. A.; Natale, C.D.; Nicolai, B.M.** An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life. *Postharvest Biol. Technol.*, **2004**, 31, 9-19.
- Scalzo, R.; Testoni, A.; Genna, A.** “Annurca” apple fruit, a southern Italy apple cultivar: textural properties and aroma composition. *Food Chem.*, **2001**, 73, 333-343.
- Schulz, I.; Ulrich, D.; Fischer, C.** Rapid differentiation of new apple cultivars by headspace solid-phase microextraction in combination with chemometrical data processing. *Nahrung/Food*, **2003**, 2, 136-139.
- Song, J.; Bangerth, F.** The effect of harvest date on aroma compound production from “Golden Delicious” apple fruit and relationship to respiration and ethylene production. *Postharvest Biol. Technol.*, **1996**, 8, 259-269.
- Song, J.; Gardner, B.D.; Holland, J.F.; Beaudry, R.M.** Rapid analysis of volatile flavour compounds in apple fruit using SPME and GC/Time-of-Flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, 1801-1807.
- Vanoli, M.; Visai, C.; Rizzolo, A.** The influence of harvest date on the volatile composition of “Starkspur Golden” apples. *Postharvest Biol. Technol.*, **1995**, 6, 225-234.
- Yang, X.; Peppard, T.** Solid-phase microextraction for flavor analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **1994**, 42, 1925-1930.
- Young, J.C.; Chu, C.L.G.; Lu, X.; Zhu, H.** Ester variability in apple varieties as determined by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 8086-8093.

Zhang, A.; Linn, C. Jr.; Wright, S.; Prokopy, R.; Reissig, W.; Roelofs, W.
Identification of a new blend of apple volatiles attractive to the apple maggot,
Rhagoletis pomonella. *J. Chem. Ecol.*, **1999**, 25, 1221-1232.

ANEXO

**COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS, NO ESPAÇO DE CABEÇA DAS
MAÇÃS ‘BRAVO DE ESMOLFE’ POR SPME-GC/MS, USANDO OS
REVESTIMENTOS CW/DVB E PDMS**

Tabela I- Compostos voláteis identificados, no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’, usando os revestimentos CW/DVB e PDMS (dados indicados por réplica).

pico nº	Composto	CW/DVB									PDMS								
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								
		réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2
	Ésteres																		
1	Acetato de etilo	0,44	1,03	1,27	1,64	2,36	1,35	0,71	53	2,77	4,47	7,16	5,87	5,37	5,13	1,64	32		
3	Propanoato de etilo	0,20	0,45	0,59	0,66	0,82	0,54	0,23	43	0,53	1,18	0,96	1,22	1,33	1,04	0,32	30		
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,08	0,14	0,19	0,55	0,38	0,27	0,19	72	0,58	0,65	0,51	0,69	0,71	0,63	0,08	13		
5	Acetato de propilo	0,12	0,17	0,18	0,05	0,09	0,12	0,06	47	—	—	—	—	—	—	—	—		
6	Butanoato de metilo	0,14	0,21	0,24	0,36	0,20	0,23	0,08	36	—	—	—	—	—	—	—	—		
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,06	0,07	0,10	0,08	0,07	0,07	0,02	21	0,20	0,28	0,10	0,13	0,25	0,19	0,07	39		
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,28	0,27	0,30	0,23	0,26	0,27	0,03	10	0,19	0,11	0,10	0,16	0,13	0,14	0,04	28		
9	Butanoato de etilo	11,87	16,92	18,40	23,84	19,02	18,01	4,30	24	17,99	21,81	22,22	18,88	25,83	21,35	3,10	15		
10	Propanoato de propilo	0,06	0,10	0,10	—	0,06	0,08	0,02	30	—	—	—	—	—	—	—	—		
11	2-Metil-butanoato de etilo	1,61	4,01	5,07	4,87	7,05	4,52	1,97	44	9,63	19,80	11,86	18,58	20,08	15,99	4,89	31		
12	Acetato de butilo	4,20	4,49	4,09	1,02	1,16	2,99	1,74	58	0,45	0,66	0,93	0,55	0,79	0,67	0,19	28		
13	Acetato de 2-metil-butilo	5,32	5,00	4,94	2,33	2,45	4,01	1,48	37	1,29	2,60	2,24	2,03	2,41	2,12	0,51	24		
14	Pentanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,87	1,50	1,13	1,26	1,68	1,29	0,32	24		
16	Propanoato de butilo	0,17	0,15	0,14	0,02	0,02	0,10	0,08	78	—	—	—	—	—	—	—	—		
17	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	0,07	0,06	0,07	0,03	—	0,06	0,02	37	—	—	—	—	—	—	—	—		
18	Butanoato de 2-metil-propilo	0,13	0,10	0,08	0,10	0,05	0,09	0,03	31	—	—	—	—	—	—	—	—		
19	<i>E</i> -2-Butenoato de etilo	0,14	0,14	0,17	0,32	0,31	0,22	0,09	42	0,38	0,54	0,58	0,51	0,71	0,54	0,12	22		
20	Acetato de pentilo	0,56	0,57	0,60	0,36	0,34	0,49	0,13	26	0,34	0,52	0,66	0,54	0,48	0,51	0,12	23		
23	Hexanoato de metilo	0,24	0,19	0,49	0,33	0,21	0,29	0,12	42	0,84	1,38	1,44	0,78	1,14	1,11	0,30	27		
25	Butanoato de butilo	5,73	3,82	3,20	1,46	1,00	3,04	1,90	63	0,20	0,17	0,17	0,14	0,14	0,16	0,03	17		
26	2-Metil-butanoato de butilo	4,25	2,41	2,17	0,22	0,48	1,90	1,64	86	—	—	—	—	—	—	—	—		
27	Hexanoato de etilo	20,93	33,58	40,71	45,93	57,86	39,80	13,78	35	58,33	95,04	98,11	82,11	85,98	83,91	15,71	19		
29	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglató de etilo)	0,36	0,33	0,34	0,43	0,48	0,39	0,07	17	—	—	—	—	—	—	—	—		
31	Butanoato de 2-metil-butilo	0,55	0,31	0,27	0,32	0,18	0,33	0,14	42	0,08	0,08	0,03	0,04	0,06	0,06	0,02	35		
33	Acetato de hexilo	27,14	34,36	33,96	17,32	21,33	26,82	7,55	28	6,73	12,71	18,99	12,76	12,61	12,76	4,34	34		
34	Hexenoato de etilo	0,08	0,12	0,17	0,17	0,28	0,16	0,07	44	0,10	0,17	0,14	0,18	0,16	0,15	0,03	22		
35	Hexenoato de etilo (isómero do anterior)	0,05	0,08	0,11	0,12	0,14	0,10	0,04	36	0,07	0,13	0,13	0,12	0,15	0,12	0,03	23		

Tabela I (cont)

Tabela I (cont)		CWDVB									PDMS								
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								
		réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)		
36	Pentanoato de butilo	0,22	0,19	0,17	0,10	0,08	0,15	0,06	39	—	—	—	—	—	—	—	—		
37	Butanoato de pentilo	1,03	0,62	0,56	0,57	0,32	0,62	0,26	41	0,15	0,08	0,07	0,06	0,06	0,08	0,04	46		
38	Hexanoato de propilo	2,31	2,82	2,45	1,06	1,50	2,03	0,72	36	0,28	1,34	0,71	0,83	0,81	0,80	0,38	47		
39	Acetato de hexenilo	0,03	—	0,04	—	—	0,04	0,00	9	—	—	—	—	—	—	—	—		
40	2-Metil-butanoato de pentilo	0,83	0,42	0,38	0,19	0,21	0,41	0,25	63	0,06	0,09	0,04	0,05	0,05	0,06	0,02	32		
42	Heptanoato de etilo	0,26	0,49	0,67	0,98	1,40	0,76	0,44	58	0,92	2,09	1,79	2,04	1,99	1,77	0,48	27		
44	Propanoato de hexilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,15	0,09	0,13	0,11	0,10	0,04	37		
46	E-2-Hexenoato de etilo	0,08	0,12	0,16	0,29	0,32	0,19	0,10	54	0,48	0,62	0,68	0,59	0,60	0,59	0,07	12		
48	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,58	0,60	0,64	0,74	0,67	0,64	0,06	10	0,19	0,23	0,16	0,21	0,14	0,19	0,04	19		
50	Acetato de heptilo	0,23	0,35	0,36	0,16	0,28	0,28	0,08	30	0,06	0,16	0,19	0,16	0,14	0,14	0,05	35		
51	E-4-Heptenoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,06	0,06	0,04	0,05	0,05	0,01	19		
52	Octanoato de metilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,16	0,15	0,14	0,11	0,14	0,02	14		
54	Hexanoato de butilo	40,70	34,13	31,75	14,63	15,74	27,39	11,62	42	3,27	4,98	4,24	3,66	2,70	3,77	0,88	23		
55	Butanoato de hexilo	51,87	40,96	41,29	29,47	22,45	37,21	11,44	31	11,41	8,09	6,90	6,47	4,74	7,52	2,48	33		
56	2-Metil-2-butenato de butilo (Tiglato de butilo)	0,77	0,23	0,23	nd	0,13	0,34	0,29	86	0,36	0,11	0,15	0,15	0,12	0,18	0,10	57		
57	2-Metil-butanoato de hexilo	42,16	25,50	25,16	5,33	12,59	22,15	14,10	64	5,44	13,14	5,21	8,28	5,19	7,45	3,44	46		
58	Octanoato de etilo	4,69	7,44	10,09	10,13	18,79	10,23	5,29	52	9,48	24,29	20,05	24,17	17,08	19,02	6,12	32		
59	Butanoato de 3-hexenilo	0,07	0,05	0,07	0,05	0,03	0,06	0,01	26	—	—	—	—	—	—	—	—		
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	1,87	1,15	1,30	1,28	1,27	1,38	0,28	21	0,62	1,63	0,41	0,64	0,82	0,82	0,48	58		
61	Z-4-Octenoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,20	0,18	0,20	0,19	0,17	0,05	27		
63	Acetato de Octilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,14	0,18	0,15	0,13	0,13	0,05	43		
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	0,11	0,28	0,42	1,18	1,16	0,63	0,51	80	1,25	1,53	1,70	1,41	1,68	1,51	0,19	13		
67	Hexanoato de pentilo	5,63	4,07	4,59	3,87	3,57	4,35	0,81	19	2,64	3,27	2,12	2,18	1,64	2,37	0,61	26		
68	Octanoato de propilo	0,72	0,50	0,53	0,15	0,30	0,44	0,22	51	—	—	—	—	—	—	—	—		
69	3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—	0,15	0,09	0,12	0,04	37	0,11	0,09	0,16	0,11	0,12	0,12	0,03	23		
70	Nonanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,41	0,31	0,42	0,37	0,33	0,12	36		
71	E-2-Octenoato de etilo	0,36	0,48	0,74	0,67	1,34	0,72	0,38	53	0,85	1,93	2,03	2,04	1,45	1,66	0,51	31		
72	2-Butenoato de hexilo	0,32	0,20	0,28	0,17	0,18	0,23	0,07	28	0,17	0,26	0,22	0,25	0,13	0,20	0,05	27		

Tabela I (cont)

Tabela I (cont)			CWDVB									PDMS								
			Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								
			réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)		
73	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,21	0,30	0,34	0,39	0,24	0,30	0,07	24	0,10	0,08	0,09	0,08	0,05	0,08	0,02	23			
75	Hexanoato de hexilo	69,55	57,03	68,02	49,41	51,19	59,04	9,35	16	45,65	54,12	48,44	40,03	30,34	43,72	9,04	21			
76	Octanoato de butilo	8,94	5,64	6,29	2,12	3,85	5,37	2,58	48	0,94	1,39	0,97	1,18	0,79	1,05	0,23	22			
77	2-Metil-2-butenato de hexilo (Tiglato de hexilo)	1,57	0,74	0,85	0,27	0,43	0,77	0,50	65	0,11	0,34	0,12	0,15	0,13	0,17	0,09	55			
78	4-Decenoato de metilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,27	0,18	0,12	0,13	0,16	0,07	41			
79	Decanoato de etilo	0,17	0,31	0,37	0,45	1,07	0,47	0,35	73	1,20	3,45	2,98	3,23	2,54	2,68	0,89	33			
81	Hexanoato de Z-3-hexenilo	0,09	0,07	0,08	0,07	0,09	0,08	0,01	15	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	23			
82	Benzoato de etilo	0,35	0,20	0,24	0,23	0,28	0,26	0,06	23	0,10	0,10	0,08	0,12	0,10	0,10	0,01	12			
83	Octanoato de 2-metil-butilo	0,18	0,11	0,14	0,12	0,14	0,14	0,03	21	0,12	0,49	0,07	0,25	0,23	0,23	0,16	71			
85	E-4-Decenoato de etilo	1,49	2,30	3,11	4,98	7,84	3,94	2,53	64	9,20	22,10	16,88	20,98	14,96	16,82	5,16	31			
86	Octanoato de pentilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	0,59	0,44	0,44	0,34	0,42	0,11	27			
87	Acetato de benzilo	0,20	0,23	0,27	0,06	0,10	0,17	0,09	53	—	—	—	—	—	—	—	—			
92	Octanoato de hexilo	1,91	1,23	1,58	0,56	1,07	1,27	0,51	40	0,34	0,82	0,70	0,58	0,46	0,58	0,19	33			
93	Decanoato de butilo	0,17	0,10	0,12	0,24	0,11	0,15	0,06	39	—	—	—	—	—	—	—	—			
94	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	—	0,11	—	—	0,45	0,28	0,24	86	0,68	2,08	1,90	2,24	2,00	1,78	0,63	35			
96	Dodecanoato de etilo	—	0,10	0,15	0,15	0,30	0,18	0,09	50	0,43	1,39	1,18	1,17	1,28	1,09	0,38	35			
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,17	0,38	0,25	0,18	0,22	0,10	45			
	Subtotal (área cromatográfica)	324,46	298,16	321,41	232,96	266,21	288,64	38,89	13	199,24	316,24	289,70	271,78	253,98	266,19	43,93	17			
	Subtotal (%)	44,60	50,29	48,00	57,14	42,02	48,41	5,81	12	51,53	44,89	47,89	44,32	45,41	46,81	2,97	6			
	Álcoois																			
2	Etanol	0,32	0,74	0,76	0,97	1,21	0,80	0,33	41	0,57	0,55	0,79	0,78	0,73	0,68	0,12	17			
22	Butanol	0,29	0,24	0,19	0,12	0,10	0,19	0,08	42	—	—	—	—	—	—	—	—			
28	2-Metil-1-butanol	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,15	0,04	0,10	0,13	0,11	0,04	37			
49	1-Hexanol	2,69	3,51	2,55	2,92	2,19	2,77	0,49	18	0,68	0,67	0,65	0,59	0,53	0,63	0,06	10			
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,14	0,13	0,14	0,16	0,13	0,04	32			
74	Octanol	0,10	0,12	0,15	0,08	0,14	0,12	0,03	25	—	—	—	—	—	—	—	—			
	Subtotal (área cromatográfica)	3,40	4,61	3,65	4,09	3,64	3,88	0,48	12	1,44	1,50	1,61	1,62	1,55	1,54	0,08	5			
	Subtotal (%)	0,47	0,78	0,55	1,00	0,58	0,67	0,22	32	0,37	0,21	0,27	0,26	0,28	0,28	0,06	21			

Tabela I (cont)

		CWDVB									PDMS								
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)		
	Ácidos Carboxílicos																		
	64 Ácido acético	0,19	0,13	0,22	0,09	0,10	0,15	0,06	38	0,12	0,10	0,18	0,17	0,28	0,17	0,07	40		
	80 Ácido butanóico	0,51	0,87	0,59	0,32	1,10	0,68	0,31	45	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Subtotal (área cromatográfica)	0,70	1,00	0,81	0,41	1,20	0,82	0,30	36	0,12	0,10	0,18	0,17	0,28	0,17	0,07	40		
	Subtotal (%)	0,10	0,17	0,12	0,10	0,19	0,14	0,04	31	0,03	0,01	0,03	0,03	0,05	0,03	0,01	41		
	Aldeídos																		
	66 Decanal	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,01	9		
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,01	9		
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	26		
	Cetonas																		
	43 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	—	—	—	—	—	—	0,22	0,28	0,20	0,28	0,22	0,24	0,04	15		
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,22	0,28	0,20	0,28	0,22	0,24	0,04	15		
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,01	20		
	Hidrocarbonetos aromáticos																		
	24 o-Etiltolueno	0,05	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01	17	—	—	—	—	—	—	—	—		
	32 1,3,5- Trimetilbenzeno	0,17	0,15	0,13	0,18	0,13	0,15	0,02	16	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Subtotal (área cromatográfica)	0,22	0,19	0,17	0,23	0,16	0,20	0,03	16	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Subtotal (%)	0,03	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,01	39	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Fenóis																		
	84 1-Metoxi-4-(2-propenil)-benzeno (Estragol)	2,43	1,60	1,74	1,89	1,40	1,81	0,39	21	0,19	—	0,18	—	—	0,19	0,01	4		
	103 2,6-bis-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,66	0,62	0,22	0,53	0,31	0,47	0,19	41	0,32	0,21	0,20	0,35	0,14	0,24	0,09	36		
	Subtotal (área cromatográfica)	3,09	2,22	1,96	2,42	1,72	2,28	0,52	23	0,51	0,21	0,38	0,35	0,14	0,32	0,15	46		
	Subtotal (%)	0,42	0,37	0,29	0,59	0,27	0,39	0,13	33	0,13	0,03	0,06	0,06	0,02	0,06	0,04	70		
	Compostos Terpénicos																		
	21 Limoneno	0,16	0,13	0,10	0,13	0,09	0,12	0,02	20	—	—	—	—	—	—	—	—		
	30 3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	0,04	0,05	0,03	0,06	0,05	0,05	0,01	19	—	—	—	—	—	—	—	—		
	47 Cimenos	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	20	—	—	—	—	—	—	—	—		
	89 <i>trans</i> - α -Bergamoteno	2,20	1,78	2,26	0,70	2,24	1,84	0,67	36	1,02	2,33	2,07	2,19	1,90	1,90	0,52	27		

Tabela I (cont)

		CWDVB									PDMS								
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)	réplica1	réplica2	réplica3	réplica4	réplica5	média	DP	CV (%)		
91	<i>E,E</i> - α -Farneseno	385,44	278,20	332,99	162,18	352,79	302,32	87,49	29	182,51	380,83	308,60	334,21	298,94	301,02	73,44	24		
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	0,51	0,24	0,34	0,13	0,40	0,32	0,15	46	—	—	—	—	—	—	—	—		
104	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	1,63	0,79	1,02	1,02	1,16	1,12	0,31	28	0,92	1,28	0,77	1,26	0,88	1,02	0,23	23		
	Subtotal (área cromatográfica)	390,03	281,23	336,77	164,23	356,76	305,80	88,45	29	184,45	384,43	311,44	337,65	301,72	303,94	74,08	24		
	Subtotal (%)	53,62	47,43	50,29	40,28	56,32	49,59	6,19	12	47,71	54,57	51,49	55,06	53,95	52,55	3,04	6		
	Misturas																		
	<i>p</i> -Xileno + Pentanoato de etilo	0,59	0,77	0,86	0,63	0,63	0,70	0,11	16	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	3,03	2,75	2,53	1,55	1,46	2,27	0,71	31	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Octanoato de metilo + Nonanal	0,10	0,10	0,09	0,15	0,11	0,11	0,02	22	—	—	—	—	—	—	—	—		
	<i>Z</i> -4-Octenoato de etilo+6-Metil-5-hepteno-2-ol+Acetato de octilo	0,84	0,91	0,52	0,59	0,82	0,74	0,17	23	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Geraniol acetona + Nerolidol + Ácido hexanóico	0,96	0,98	0,89	0,41	0,78	0,81	0,23	29	0,36	0,81	0,72	0,66	0,63	0,64	0,17	26		
	Farnesol + composto não identificado	—	—	—	—	—	—	—	—	0,23	0,87	0,60	0,63	0,71	0,61	0,24	39		
	Subtotal (área cromatográfica)	5,52	5,51	4,89	3,33	3,80	4,61	1,00	22	0,60	1,68	1,32	1,29	1,34	1,25	0,39	32		
	Subtotal (%)	0,76	0,93	0,73	0,82	0,60	0,77	0,12	16	0,15	0,24	0,22	0,21	0,24	0,21	0,03	16		
	Total	727,42	592,91	669,65	407,67	633,50	606,23	121,51	20	386,65	704,51	604,91	613,23	559,30	573,72	117,1	20		

**COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO ESPAÇO DE CABEÇA DAS
MAÇÃS ‘BRAVO DE ESMOLFE’ POR SPME-GC/MS, DOS PORTA-
ENXERTOS PAJAM2 E MM106, NO MÊS DE OUTUBRO**

Tabela II (A)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto PAJAM2, no mês de Outubro (dados indicados por réplica).

		PAJAM2																			
		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte					Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	
	Ésteres																				
1	Acetato de etilo	—	0,04	0,26	—	0,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	Propanoato de etilo	—	0,02	0,07	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	2-Metil-propanoato de etilo	—	—	0,02	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	Acetato de propilo	—	0,01	0,03	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	Butanoato de metilo	—	—	0,06	—	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	2-Metil-butanoato de metilo	—	—	0,05	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	Acetato de 2-metil-propilo	—	0,02	0,03	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	Butanoato de etilo	—	0,68	3,15	—	5,69	—	—	—	—	—	—	0,63	—	—	—	—	—	—	—	
10	Propanoato de propilo	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	2-Metil-butanoato de etilo	0,04	0,55	2,47	0,03	5,41	—	—	—	—	0,02	—	0,14	0,03	—	vt	—	0,64	—	0,10	
12	Acetato de butilo	0,31	1,49	0,87	0,45	1,42	0,17	0,21	0,10	0,31	0,35	0,33	0,34	0,31	0,29	0,20	0,26	0,34	0,37	0,77	
14	Acetato de 2-metil-butilo	0,62	2,92	1,85	0,50	2,92	0,31	0,30	0,26	0,31	0,43	0,36	0,39	0,37	0,27	0,48	0,45	0,61	0,37	0,42	
17	2-Metil-butanoato de propilo	—	0,20	—	0,02	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	—	—	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	Propanoato de butilo	0,03	0,10	0,03	0,03	—	—	—	—	—	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,05	
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	Butanoato de 2-metil-propilo	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	vt	vt	vt	vt	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	vt	0,02	vt	
22	Acetato de pentilo	0,05	0,22	0,20	0,13	0,23	—	0,09	0,02	0,07	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,11	0,08	0,04	0,11	0,13	
24	Hexanoato de metilo	0,06	0,04	0,09	0,04	0,08	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,05	0,10	0,08	0,05	0,09	0,19	0,04	0,07	0,04	
26	Butanoato de butilo	1,54	3,10	1,14	1,89	1,65	0,92	0,91	0,54	1,50	1,22	1,40	1,38	1,15	1,09	1,19	1,50	0,03	1,78	2,32	
27	2-Metil-butanoato de butilo	0,32	3,04	1,30	0,24	2,48	0,06	0,06	0,02	0,04	0,05	0,05	0,11	0,09	0,10	0,08	0,15	0,72	0,10	0,36	
28	Hexanoato de etilo	0,62	3,93	9,59	0,32	11,91	0,03	0,04	0,04	0,10	0,38	0,16	2,07	0,41	0,24	0,40	0,24	0,23	0,27	2,84	
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglat de etilo)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,78	—	—	
33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,11	0,39	0,16	0,08	0,27	0,07	0,06	0,06	0,08	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08	0,11	0,12	0,05	0,09	0,07	

Tabela II (A)- (cont)

Árvore 1									Árvore 2									
Quadrante Norte					Quadrante Sul				Quadrante Norte					Quadrante Sul				
Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5
3,30	13,19	15,12	3,50	18,15	1,34	2,22	0,91	2,30	2,86	3,04	3,22	2,29	2,46	1,58	1,76	6,51	3,46	8,61
0,02	0,07	0,03	0,02	0,05	—	0,02	—	—	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
0,24	0,34	0,16	0,29	0,18	0,21	0,25	0,12	0,26	0,16	0,18	0,19	0,14	0,12	0,21	0,18	0,08	0,23	0,18
0,17	1,46	0,63	0,18	1,51	0,08	0,06	0,03	0,08	0,07	0,09	0,11	0,10	0,09	0,10	0,12	0,25	0,14	0,30
0,04	—	—	0,03	—	—	0,03	0,03	0,03	0,07	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,07	0,05	0,05
0,07	0,51	0,26	0,05	0,57	0,02	0,02	vt	vt	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,06	0,02	0,04
—	0,06	0,14	—	0,23	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	0,00	0,00	0,09	vt	0,03
0,12	—	0,20	0,14	0,33	0,03	0,05	0,02	0,05	0,20	0,07	0,09	0,07	0,06	0,07	0,04	0,12	0,09	0,21
0,06	0,12	0,08	0,06	0,08	0,02	0,04	0,03	0,06	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06	0,06	0,05	0,05	0,10	0,07
—	0,07	0,08	0,01	0,09	—	—	—	—	—	vt	vt	vt	vt	—	—	0,02	0,01	0,04
4,90	20,82	6,44	6,99	12,23	2,38	2,85	1,69	4,38	3,56	4,20	4,43	4,56	4,46	2,68	3,82	3,47	7,00	11,91
2,60	9,34	4,07	3,15	5,91	1,57	2,05	0,94	2,34	1,91	2,38	2,49	1,86	2,09	1,68	1,75	1,78	2,97	5,28
1,45	16,31	11,67	0,68	26,87	0,26	—	0,12	0,13	0,26	0,21	0,28	0,26	0,35	0,32	0,50	1,73	0,39	1,21
0,17	1,35	3,00	0,06	4,24	—	—	—	—	0,05	0,02	0,49	0,10	0,04	0,10	0,02	2,80	0,07	1,20
0,22	1,42	0,43	0,12	0,98	0,09	0,08	0,07	0,08	0,14	0,09	0,08	0,14	0,13	0,12	0,15	0,15	0,16	0,14
—	—	0,02	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,97	2,29	0,92	1,19	1,56	0,78	1,09	0,69	0,85	0,52	0,57	0,54	0,60	0,51	0,55	0,53	0,60	1,00	1,11
0,14	0,29	0,19	0,12	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,17	0,06	0,15
—	—	—	—	—	0,12	0,14	0,11	0,11	0,06	0,07	0,06	0,06	0,04	0,07	0,09	nd	nd	nd
—	—	0,12	—	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	vt	—	—	—	—	0,03	0,02	0,03
6,76	20,99	8,94	6,80	16,17	3,07	4,14	1,88	3,72	3,19	3,70	3,52	3,35	3,95	2,89	2,95	6,06	7,31	13,07
—	—	—	0,05	—	vt	vt	vt	vt	0,03	vt	—	0,02	0,02	vt	vt	—	0,11	—
—	0,10	0,47	—	0,23	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	vt	—	—
0,15	0,33	0,17	vt	0,35	vt	vt	vt	vt	0,04	vt	—	vt	vt	vt	vt	0,10	0,07	0,11
—	0,27	0,32	—	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	vt	—	0,13
vt	0,25	0,11	0,08	0,20	vt	vt	vt	vt	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	—	—	0,11	0,09	0,13
vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	—	—	—	—	—	—	—	vt	—	—

Tabela II (A)- (cont)

Tabela II (A)- (cont)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte					Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	
88	Octanoato de hexilo	0,23	0,37	0,22	0,10	0,47	—	—	—	—	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,05	0,03	0,22	0,13	0,26	
	Subtotal (área cromatográfica)	25,32	106,77	75,41	27,36	125,20	11,58	14,73	7,71	16,82	16,01	17,42	21,10	16,41	16,78	13,28	15,11	32,01	26,70	51,42	
	Subtotal (%)	52,79	64,60	47,26	49,54	52,57	59,11	48,64	30,94	46,71	33,04	26,29	44,88	31,31	25,35	38,73	40,83	27,32	28,48	37,55	
	Álcoois																				
2	Etanol	0,10	0,08	0,16	—	0,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
23	Butanol	0,05	0,07	0,06	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
29	2-Metil-1-butanol	0,07	0,55	—	—	—	0,04	0,03	0,03	0,02	—	0,06	—	0,06	—	—	—	—	—	—	
50	1-Hexanol	0,27	0,86	0,99	0,16	1,25	0,08	0,15	0,07	0,12	0,26	0,23	0,27	0,18	0,22	0,20	0,16	0,39	0,25	0,52	
64	2-Etil-1-hexanol	0,06	0,04	0,06	0,07	0,10	0,10	0,10	0,14	0,14	0,06	0,05	0,10	0,08	0,06	0,06	0,07	0,08	0,13	0,15	
72	Octanol	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,56	1,60	1,28	0,22	1,73	0,21	0,28	0,24	0,28	0,32	0,34	0,37	0,32	0,28	0,26	0,24	0,47	0,38	0,68	
	Subtotal (%)	1,16	0,97	0,80	0,41	0,72	1,08	0,92	0,96	0,79	0,67	0,51	0,78	0,61	0,42	0,76	0,64	0,40	0,40	0,49	
	Ácidos Carboxílicos																				
61	Ácido acético	0,14	—	0,33	—	2,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
70	Ácido propanóico	—	vt	vt	—	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
83	Ácido 2-metil-hexanóico	—	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,14	—	0,33	—	2,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Subtotal (%)	0,29	—	0,20	—	1,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Aldeídos																				
36	Octanal	0,06	vt	vt	0,04	vt	0,06	0,09	0,11	0,11	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06	0,05	0,07	0,07	
54	Nonanal	0,04	0,05	0,19	0,19	0,05	0,20	0,23	0,36	0,33	0,11	0,18	0,25	0,21	0,09	0,26	0,21	—	0,23	0,23	
63	Decanal	0,11	0,09	0,08	0,12	0,08	0,20	0,26	0,31	0,36	0,09	0,08	0,12	0,12	0,10	0,08	0,08	0,11	0,15	0,23	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,21	0,14	0,27	0,34	0,13	0,46	0,58	0,78	0,81	0,26	0,31	0,44	0,40	0,25	0,42	0,35	0,16	0,45	0,53	
	Subtotal (%)	0,43	0,09	0,17	0,61	0,05	2,35	1,93	3,13	2,24	0,53	0,47	0,93	0,77	0,38	1,22	0,94	0,14	0,48	0,39	
	Cetonas																				
47	6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	—	0,08	—	0,13	0,25	0,12	0,14	0,05	0,10	0,10	0,08	0,07	0,07	0,11	0,28	0,27	0,28	

Tabela II (A)- (cont)

Tabela II (A)- (cont)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte					Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	0,08	—	0,13	0,25	0,12	0,14	0,05	0,10	0,10	0,08	0,07	0,07	0,11	0,28	0,27	0,28	
	Subtotal (%)	—	—	—	0,14	—	0,69	0,84	0,49	0,39	0,10	0,15	0,20	0,15	0,10	0,20	0,31	0,24	0,28	0,20	
	Hidrocarbonetos aromáticos																				
13	Etilbenzeno	0,02	vt	vt	0,01	—	0,01	—	0,01	0,01	0,02	—	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	vt	0,01	—	
15	<i>p</i> -Xileno	0,08	0,04	vt	0,05	—	0,03	0,03	0,04	0,03	0,07	0,05	0,07	0,05	0,08	0,09	0,07	—	0,04	—	
25	<i>o</i> -Etiltolueno	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,04	0,26	0,03	0,02	
32	Vinilbenzeno	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,08	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04	0,06	0,05	0,07	0,09	0,06	0,04	0,04	0,04	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,26	0,14	0,07	0,17	0,06	0,14	0,11	0,13	0,15	0,24	0,14	0,19	0,18	0,25	0,30	0,22	0,34	0,15	0,10	
	Subtotal (%)	0,55	0,09	0,04	0,30	0,03	0,70	0,36	0,54	0,42	0,49	0,21	0,41	0,34	0,38	0,87	0,58	0,29	0,16	0,07	
	Fenóis																				
89	1-Metoxi-4-(1-propenil)-benzeno (Anisol)	0,06	0,06	0,07	0,02	vt	0,12	0,11	0,07	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
97	2,6- <i>bis</i> -(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,77	0,70	0,71	0,87	0,54	0,68	0,65	0,68	0,89	0,60	0,71	0,53	0,50	0,58	0,62	1,15	0,64	0,28	0,77	
99	2,4,6- <i>tri-sec</i> -butilfenol	—	—	—	—	0,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,10	0,10	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,83	0,76	0,79	0,89	0,70	0,80	0,76	0,75	0,96	0,60	0,71	0,53	0,50	0,58	0,62	1,15	0,74	0,39	0,87	
	Subtotal (%)	1,73	0,46	0,49	1,60	0,29	4,10	2,51	2,99	2,65	1,23	1,07	1,13	0,95	0,87	1,81	3,10	0,63	0,41	0,64	
	Compostos Terpénicos																				
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	vt	vt	—	—	—	0,03	0,02	0,02	0,03	—	0,02	—	0,03	—	—	—	0,12	—	—	
86	<i>trans-α</i> -Bergamoteno	vt	0,15	0,28	0,03	0,46	vt	vt	vt	vt	0,03	0,05	0,02	0,03	0,06	vt	vt	0,12	0,08	0,10	
87	<i>E,E-α</i> -Farneseno	20,19	53,75	79,02	25,78	104,05	6,17	13,18	14,83	16,49	30,79	47,02	24,13	34,35	47,74	19,15	19,73	82,39	65,22	82,63	
92	6,10-Dimetil-5,9-undecadieno-2-ona (Geranil acetona)	0,07	—	0,13	—	0,22	0,06	0,08	0,06	0,08	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,06	0,07	
	Geranil acetona + Nerolidol	—	0,06	—	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
98	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furan (Dendrolasina)	—	—	—	—	0,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,06	0,06	
	Subtotal (área cromatográfica)	20,26	53,96	79,43	25,85	105,00	6,26	13,28	14,91	16,61	30,82	47,09	24,15	34,41	47,80	19,15	19,73	82,77	65,42	82,86	
	Subtotal (%)	42,23	32,65	49,78	46,81	44,09	31,96	43,84	59,80	46,13	63,62	71,05	51,35	65,67	72,22	55,86	53,32	70,64	69,78	60,50	
	Misturas																				
	<i>p</i> -Xileno + Pentanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10	—	0,05	

Tabela II (A)- (cont)

Tabela II (A)- (cont)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte					Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	
2-Metil-1-butanol + Tiglato de etilo + Ocimeno	—	—	0,59	—	0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2-Metil-1-butanol + Ocimeno	—	—	—	0,11	—	—	—	—	—	0,11	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	
Tiglato de etilo + Ocimeno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	
Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	1,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	0,11	—	0,40	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Octanoato de metilo + nonanal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—	—	—	
Decanoato de etilo + Ácido butanóico	—	0,28	0,35	—	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ácido butanóico + Hexanoato de Z-3-hexenilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,17	—	
Dendrolasina + 2,4,6- <i>tri-sec</i> -butilfenol	0,29	0,44	0,66	0,22	—	—	0,29	0,29	0,24	0,05	0,16	0,09	0,10	0,13	0,19	0,11	—	—	—	—	
Subtotal (área cromatográfica)	0,40	1,91	2,00	0,32	2,80	—	0,29	0,29	0,24	0,16	0,16	0,15	0,10	0,19	0,19	0,11	0,41	—	0,22	—	
Subtotal (%)	0,83	1,16	1,25	0,59	1,17	—	0,97	1,15	0,68	0,32	0,25	0,32	0,19	0,29	0,54	0,28	0,35	—	0,16	—	
Total	47,97	165,28	159,58	55,23	238,14	19,58	30,29	24,94	36,00	48,45	66,28	47,02	52,40	66,19	34,28	37,01	117,17	93,75	136,96	—	

Tabela II (B)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto MM106, no mês de Outubro (dados indicados por réplica).

		MM106																			
		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					QuadranteSul					Quadrante Norte					Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5
	Ésteres																				
1	Acetato de etilo	0,01	0,39	0,02	0,12	0,11	—	—	—	—	0,20	0,30	0,07	0,13	0,25	0,07	0,09	0,03	0,03	—	1,57
3	Propanoato de etilo	—	0,09	—	0,04	0,03	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,09	0,02	0,01	—	—	—	2,17
4	2-Metil-propanoato de etilo	—	0,02	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,03	—	—	—	—	—	0,26
5	Acetato de propilo	—	0,02	—	0,03	0,02	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,03	0,04	0,04	—	—	—	0,24
6	Butanoato de metilo	—	0,02	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,02	0,02	—	—	—	0,09
7	2-Metil-butanoato de metilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	0,14
8	Acetato de 2-metil-propilo	—	—	0,01	—	0,02	—	—	—	—	—	—	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	—	0,13
9	Butanoato de etilo	0,46	4,60	0,85	2,40	2,55	—	—	—	—	—	0,23	1,90	1,88	5,49	2,12	1,11	0,28	0,46	0,20	8,67
10	Propanoato de propilo	0,03	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,31
11	2-Metil-butanoato de etilo	0,25	1,85	0,34	1,09	1,03	0,02	—	0,01	0,01	—	0,06	0,33	1,04	2,11	0,73	0,91	0,05	0,07	0,03	13,02
12	Acetato de butilo	0,60	0,67	0,50	0,81	0,81	0,42	0,23	0,10	0,14	0,19	0,36	1,02	0,90	1,14	1,86	1,01	0,71	0,78	0,38	1,00
14	Acetato de 2-metil-butilo	1,01	0,61	0,63	0,87	0,64	1,24	0,21	0,27	0,20	0,46	0,72	0,65	1,09	1,29	2,11	1,76	1,15	0,76	0,46	4,09
16	Pentanoato de etilo	—	—	—	—	—	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	—	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—
17	2-Metil-butanoato de propilo	—	—	—	—	—	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,06	0,13	0,10	0,13	—	—	—	—	—
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	0,13	0,16	0,07	0,20	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,17	0,04	0,03	0,01	0,69
18	Propanoato de butilo	0,06	0,05	0,05	0,07	0,05	0,06	0,02	—	—	0,02	0,04	0,05	0,07	0,08	0,12	0,06	0,07	0,05	0,03	0,07
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	—	0,02
20	Butanoato de 2-metil-propilo	0,01	—	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	—	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
21	E-2-Butenoato de etilo	—	0,03	—	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—	0,10
22	Acetato de pentilo	0,12	0,14	0,11	0,13	0,14	0,13	0,08	0,06	0,08	0,07	0,12	0,16	0,15	0,19	0,22	0,19	0,16	0,15	0,09	0,16
24	Hexanoato de metilo	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,02	0,04	0,09	0,04	0,05	0,04	0,06	0,10	0,08	0,05	0,07	0,25
26	Butanoato de butilo	1,74	1,22	1,76	1,51	1,69	1,84	0,81	1,05	0,79	1,01	2,02	2,85	2,53	3,08	3,27	2,68	3,36	3,19	2,05	0,54
27	2-Metil-butanoato de butilo	1,90	1,05	1,26	1,31	1,13	1,08	0,11	0,06	0,05	0,15	0,54	0,66	1,66	1,96	2,66	1,92	0,97	0,52	0,25	0,26
28	Hexanoato de etilo	0,94	7,98	1,67	5,83	5,02	0,20	0,08	0,06	0,09	0,06	0,55	3,34	5,05	9,13	5,47	4,17	0,64	0,80	0,37	43,22

Tabela II (B) - (cont.)

	30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglato de etilo)	—	—	0,15	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—		
	33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,14	0,09	0,10	0,10	0,09	0,36	0,04	0,10	0,05	0,12	0,17	0,10	0,17	0,22	0,23	0,27	0,29	0,20	0,12	0,14
	35	Acetato de hexilo	6,07	8,33	6,25	9,35	8,35	5,04	2,12	1,00	1,47	1,35	4,12	7,40	9,41	11,33	16,88	10,86	8,00	6,80	5,44	13,91
	37	Hexenoato de etilo	—	0,01	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,14
	38	Hexenoato de etilo (isómero do anterior)	—	0,02	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	0,05
	39	Pentanoato de butilo	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05	0,06	0,07	0,10	0,05	0,07	0,05	0,04	0,03
	40	Butanoato de pentilo	0,16	0,18	0,17	0,14	0,15	0,21	0,10	0,17	0,20	0,18	0,26	0,23	0,27	0,34	0,35	0,32	0,44	0,43	0,21	—
	41	Hexanoato de propilo	0,95	0,76	0,46	1,03	0,53	0,55	0,06	0,08	0,04	0,08	0,50	0,78	0,93	0,80	1,16	0,79	0,41	0,26	0,21	4,95
	42	Acetato de hexenilo	—	0,08	0,07	0,08	0,05	—	0,04	0,02	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	0,06	0,06	0,05	—
	43	2-Metil-butanoato de pentilo	0,37	0,31	0,23	0,25	0,21	0,26	0,03	0,02	0,02	0,03	0,12	0,11	0,30	0,42	0,47	0,35	0,18	0,10	0,04	0,08
	44	Heptanoato de etilo	—	0,17	0,01	0,10	0,08	—	—	—	—	—	—	0,03	0,08	0,15	0,11	0,06	—	—	—	1,55
	45	Propanoato de hexilo	—	0,43	0,23	0,71	0,34	—	0,06	0,02	0,03	0,03	0,22	0,25	—	—	1,05	—	0,43	0,26	0,17	0,44
	48	E-2-Hexenoato de etilo	—	0,04	—	0,03	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14
	49	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07	0,06	0,03	0,06	0,04	0,05	0,11	0,09	0,11	0,11	0,17	0,08	0,11	0,11	0,10	0,15
	51	Acetato de heptilo	0,02	0,06	0,02	0,07	0,05	—	—	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,05	0,10	0,04	0,03	0,02	0,02	0,18
	52	E-4-Heptenoato de etilo	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	55	Hexanoato de butilo	11,81	12,57	9,13	11,67	10,00	13,96	3,46	3,54	2,95	3,88	8,16	14,54	13,88	17,69	29,12	11,44	12,12	10,46	8,28	6,42
	56	Butanoato de hexilo	4,02	4,53	4,09	4,81	4,03	3,75	1,43	1,57	1,59	1,56	4,83	6,23	7,39	8,33	12,88	8,22	7,67	6,49	4,73	3,53
	57	2-Metil-butanoato de hexilo	9,91	8,24	6,02	7,12	5,15	6,95	0,42	0,35	0,27	0,60	3,74	3,71	10,18	14,62	21,65	14,02	5,85	3,50	1,70	3,07
	58	Octanoato de etilo	0,52	5,81	0,93	2,91	2,38	0,12	0,02	—	—	—	0,17	1,35	2,42	3,24	3,83	1,25	0,23	0,34	0,11	14,89
	59	Hexanoato de 3-metil-butilo	0,61	0,51	0,29	0,48	0,26	1,67	0,07	0,14	0,08	0,24	0,41	0,45	0,49	0,81	1,51	0,65	0,61	0,33	0,31	0,72
	60	Z-4-Octenoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	0,67
	62	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	—	0,27	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,24	0,12	—	—	—	—	0,27
	65	Hexanoato de pentilo	1,67	2,08	1,13	1,45	1,30	1,85	0,62	0,79	0,80	0,87	1,38	1,76	1,73	2,26	3,30	1,61	1,79	1,40	1,05	0,84
	66	Octanoato de propilo	0,38	0,44	0,20	0,53	0,21	—	—	—	—	—	0,14	0,32	0,24	0,23	0,52	0,20	0,16	0,12	0,09	0,62
	67	3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,22
		Octanoato de propilo + 3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—	—	—	0,26	0,08	0,07	0,06	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	69	2-Butenoato de hexilo	0,03	—	0,03	—	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	71	3-Metiltio-propanoato de etilo	—	0,03	—	0,04	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela II (B) - (cont.)

Tabela II (B) - (cont.)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					QuadranteSul					Quadrante Norte					QuadranteSul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5
	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	15,84	19,95	9,53	18,03	12,87	14,13	4,82	4,51	4,01	4,34	13,98	20,63	19,11	23,06	55,69	17,70	20,03	15,46	12,90	9,48
75	4-Decenoato de metilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07
78	Hexanoato de Z-3-hexenilo	0,03	0,16	0,03	0,11	0,17	0,07	0,03	0,03	0,04	0,02	0,11	0,24	0,26	0,25	0,32	nd	0,18	0,22	0,12	nd
79	Benzoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	0,21
80	Octanoato de 2-metil-butilo	0,08	—	0,02	—	—	0,64	—	0,02	—	0,03	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
82	E-4-Decenoato de etilo	0,07	0,60	0,05	0,36	0,19	—	—	—	—	—	—	0,35	0,53	0,59	0,93	0,28	0,15	0,11	0,09	2,44
84	Octanoato de pentilo	0,20	0,28	0,09	0,21	0,14	0,13	0,06	0,07	0,05	0,05	0,13	0,24	0,21	0,31	0,63	0,24	0,28	0,17	0,14	0,16
85	Acetato de benzilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,03
88	Octanoato de hexilo	0,41	0,57	0,11	0,57	0,31	0,26	0,10	0,06	0,05	0,03	0,28	0,49	0,47	0,51	1,80	0,39	0,73	0,50	0,36	0,25
90	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	0,03	0,05	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,10	0,11	0,10	—	—	—	—	0,38
91	Dodecanoato de etilo	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,17
95	3-Hidroxi-octanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07
	Subtotal (área cromatográfica)	60,74	85,82	46,75	75,08	60,55	55,47	15,27	14,38	13,22	15,82	44,21	70,64	83,19	110,93	172,43	83,43	67,43	54,34	40,25	143,30
	Subtotal (%)	33,25	30,30	32,81	26,54	28,57	54,63	20,57	36,96	30,59	43,39	25,43	34,64	41,87	48,17	59,21	49,51	40,30	35,74	21,80	59,59
	Alcoois																				
2	Etanol	—	0,29	—	0,15	0,09	—	—	0,03	0,03	0,04	0,08	0,10	0,13	0,20	0,09	0,05	0,05	0,12	0,91	0,67
23	Butanol	0,02	0,06	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,07	0,05	0,07	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,08
29	2-Metil-1-butanol	—	—	0,20	—	—	—	0,03	0,04	0,04	—	0,20	0,27	—	—	0,35	—	0,25	0,16	0,07	0,52
50	1-Hexanol	0,31	1,18	0,56	0,84	0,94	0,29	0,21	0,13	0,12	0,14	0,54	1,07	1,28	1,27	1,34	1,05	0,39	0,66	0,36	0,99
64	2-Etil-1-hexanol	—	—	—	—	—	0,03	0,05	0,10	0,09	0,09	0,04	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,04	—
72	Octanol	0,02	0,04	0,03	0,05	0,05	—	—	0,02	0,02	—	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	—	—	—	—	0,18
	Subtotal (área cromatográfica)	0,35	1,57	0,84	1,09	1,14	0,36	0,33	0,38	0,34	0,32	0,93	1,61	1,55	1,63	1,92	1,21	0,79	1,08	1,44	2,43
	Subtotal (%)	0,19	0,56	0,59	0,39	0,54	0,35	0,45	0,98	0,78	0,87	0,53	0,79	0,78	0,71	0,66	0,72	0,47	0,71	0,78	1,01
	Ácidos Carboxílicos																				
61	Ácido acético	—	4,46	0,02	2,16	0,20	—	—	—	—	—	—	—	0,56	3,05	0,28	—	—	—	—	5,93
70	Ácido propanóico	—	0,28	—	0,28	0,12	—	—	—	—	—	0,04	0,05	0,21	0,38	0,25	—	—	—	—	2,93
77	Ácido butanóico	0,11	1,86	—	1,86	1,28	—	—	—	—	—	—	—	0,17	1,35	3,62	0,45	0,12	0,09	—	3,10
83	Ácido 2-metil-hexanóico	0,15	0,08	0,05	0,16	0,09	—	—	—	—	—	0,01	—	0,27	0,35	0,23	0,04	0,05	0,04	0,03	0,30

Tabela II (B) - (cont.)

Tabela II (B) - (cont.)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					QuadranteSul					Quadrante Norte					QuadranteSul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5
94	Ácido hexanóico	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,03	0,02	0,03	0,08	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,26	6,68	0,07	4,45	1,69	—	—	—	—	—	0,05	0,05	1,21	5,13	4,38	0,52	0,19	0,16	0,06	12,34
	Subtotal (%)	0,14	2,36	0,05	1,57	0,80	—	—	—	—	—	0,03	0,02	0,61	2,23	1,50	0,31	0,12	0,10	0,03	5,13
	Aldeídos																				
36	Octanal	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,05	0,07	0,06	0,07	0,03	0,04	0,01	0,02	—	—	—	—	—	
54	Nonanal	0,08	0,04	0,08	0,05	0,05	0,06	0,10	0,23	0,18	0,18	0,08	—	—	0,05	—	—	—	—	—	
63	Decanal	0,05	0,05	0,12	0,08	0,11	0,05	0,11	0,21	0,19	0,19	0,04	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,06	0,07	0,06	—
	Subtotal (área cromatográfica)	0,15	0,11	0,24	0,15	0,19	0,14	0,26	0,51	0,42	0,44	0,15	0,10	0,08	0,11	0,04	0,06	0,06	0,07	0,06	—
	Subtotal (%)	0,08	0,04	0,17	0,05	0,09	0,14	0,35	1,31	0,97	1,20	0,09	0,05	0,04	0,05	0,01	0,04	0,04	0,05	0,03	—
	Cetonas																				
47	6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	—	—	—	—	0,10	0,18	0,13	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	—	0,10	0,18	0,13	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	—	0,14	0,46	0,29	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Hidrocarbonetos aromáticos																				
13	Etilbenzeno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—
15	<i>p</i> -Xileno	0,02	0,01	0,03	—	—	0,05	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	—	0,04	0,04	0,04	0,04	—
25	<i>o</i> -Etiltolueno	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	—
32	Vinilbenzeno	0,07	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,06	0,06	0,05	0,07	0,04	0,04	0,07	0,07	0,05	0,03	0,03
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,04	0,02	0,04	0,03	0,05	0,07	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,07	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01
	Subtotal (área cromatográfica)	0,16	0,10	0,14	0,10	0,13	0,22	0,14	0,15	0,13	0,16	0,25	0,21	0,20	0,16	0,09	0,17	0,18	0,16	0,13	0,03
	Subtotal (%)	0,09	0,03	0,10	0,04	0,06	0,21	0,19	0,37	0,29	0,43	0,14	0,10	0,10	0,07	0,03	0,10	0,11	0,11	0,07	0,01
	Fenóis																				
97	2,6- <i>bis</i> -(1,1-Dimetiletíl)-4-metil-fenol	0,94	0,44	0,49	0,56	0,44	0,62	0,49	0,56	0,57	0,32	0,48	0,56	0,55	0,47	0,37	0,60	0,50	0,54	0,52	0,32
99	2,4,6- <i>Tri-sec</i> -butilfenol	0,17	—	—	0,10	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	0,00
	Subtotal (área cromatográfica)	1,10	0,44	0,49	0,65	0,56	0,62	0,49	0,56	0,57	0,32	0,48	0,56	0,55	0,47	0,37	0,60	0,50	0,54	0,64	0,32
	Subtotal (%)	0,60	0,16	0,35	0,23	0,27	0,61	0,66	1,44	1,33	0,87	0,28	0,28	0,28	0,20	0,13	0,35	0,30	0,35	0,35	0,13
	Compostos Terpênicos																				
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	—	—	—	—	—	—	0,03	0,01	0,02	—	0,03	—	—	—	0,06	—	0,11	0,07	0,04	0,15

Tabela II (B) - (cont.)

Tabela II (B) - (cont.)		Árvore 1										Árvore 2									
		Quadrante Norte					QuadranteSul					Quadrante Norte					QuadranteSul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁴)										Área cromatográfica (1x10 ⁴)									
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5
86	<i>trans-α</i> -Bergamoteno	0,14	0,39	0,10	0,36	0,22	0,06	0,08	0,02	0,03	0,01	0,17	0,17	0,13	0,12	0,38	0,07	0,09	0,10	0,18	0,11
87	<i>E,E-α</i> -Farneseno	118,54	187,02	93,25	199,96	146,58	43,66	57,28	22,43	28,18	18,89	127,19	129,71	109,79	109,46	109,46	80,07	96,93	94,52	141,12	80,66
92	6,10-Dimetil-5,9-undecadieno-2-ona (Geraniil acetona)	0,04	0,06	0,04	0,07	0,05	0,03	0,04	0,08	0,06	0,12	0,00	0,04	0,07	0,06	0,09	0,04	0,03	0,06	0,07	0,09
96	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	—	0,03	—	0,04	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
98	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	0,10	—	—	0,05	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—
	Subtotal (área cromatográfica)	118,83	187,50	93,40	200,48	146,97	43,75	57,42	22,55	28,29	19,02	127,39	129,92	109,99	109,64	109,98	80,18	97,17	94,75	141,57	81,01
	Subtotal (%)	65,05	66,20	65,55	70,87	69,34	43,09	77,37	57,94	65,49	52,18	73,29	63,72	55,36	47,62	37,77	47,58	58,06	62,31	76,68	33,69
	Misturas																				
	<i>p</i> -Xileno + Pentanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—
	2-Metil-1-butanol + Tiglato de etilo + Ocimeno	0,33	0,38	—	0,46	0,40	—	—	—	—	—	—	—	0,60	0,56	—	—	—	—	—	—
	2-Metil-1-butanol + Ocimeno	—	—	—	—	—	0,33	—	—	—	0,11	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—
	Tiglato de etilo + Ocimeno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	0,66	—	—	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	0,78	0,89	—	0,95	—	—	—	—
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	0,27	0,38	0,21	0,19	—	—	—	—	—	0,19	0,27	—	—	0,62	0,00	0,26	0,30	0,24	0,32
	Octanoato de metilo + Nonanal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,08	0,08	0,09	0,10
	Decanoato de etilo + Ácido butanóico	0,08	0,20	0,04	0,22	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Octanoato de 2-metil-butilo + Estragol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,34	0,36	0,50	1,05	0,40	0,36	0,22	0,15	0,37
	Dendrolasina + 2,4,6- <i>Tri-sec</i> -butilfenol	—	0,15	0,14	—	—	0,23	0,21	0,21	0,11	0,07	0,17	0,06	0,17	0,26	0,30	0,19	0,32	0,37	—	0,25
	Subtotal (área cromatográfica)	1,07	1,00	0,55	0,89	0,74	0,98	0,21	0,21	0,11	0,18	0,36	0,81	1,91	2,20	2,01	2,35	1,02	0,97	0,48	1,03
	Subtotal (%)	0,58	0,35	0,39	0,32	0,35	0,96	0,28	0,55	0,26	0,51	0,21	0,40	0,96	0,95	0,69	1,39	0,61	0,64	0,26	0,43
	Total	182,66	283,22	142,47	282,90	211,96	101,54	74,22	38,92	43,20	36,45	173,83	203,89	198,68	230,26	291,21	168,52	167,35	152,06	184,63	240,48

**COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO ESPAÇO DE CABEÇA DAS
MAÇÃS ‘BRAVO DE ESMOLFE’ POR SPME-GC/MS, DOS PORTA-
ENXERTOS PAJAM2 E MM106, NO MÊS DE NOVEMBRO**

Tabela III (A)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto PAJAM2, no mês de Novembro (dados indicados por réplica).

		PAJAM2																	
		Árvore 1										Árvore 2							
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte				Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	
	Ésteres																		
1	Acetato de etilo	0,26	0,25	0,32	0,38	0,78	0,18	0,06	0,30	0,40	0,25	0,66	0,11	0,06	0,18	0,03	0,12	0,64	
3	Propanoato de etilo	0,19	0,16	0,18	0,23	0,52	0,10	0,03	0,08	0,23	0,12	0,17	0,04	0,03	0,09	0,03	0,13	0,33	
4	2-Metil-propanoato de Etilo	0,03	0,03	0,02	0,06	0,15	0,03	—	0,01	0,05	0,03	0,06	0,02	vt	0,03	—	0,03	0,10	
5	Acetato de propilo	0,06	0,05	0,05	0,04	0,08	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,07	
6	Butanoato de metilo	0,06	0,07	0,08	0,11	0,20	0,10	0,04	0,05	0,09	0,10	0,12	0,09	0,06	0,12	0,03	0,13	0,22	
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,03	0,03	0,03	0,06	0,11	0,03	—	vt	0,03	0,01	0,02	vt	0,02	vt	0,03	0,09	0,09	
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	—	0,03	0,03	0,02	0,03	vt	0,05	vt	0,06	0,07	0,07	
9	Butanoato de etilo	7,02	6,51	6,79	7,07	13,25	5,33	3,02	7,14	10,09	7,03	9,27	4,05	2,28	5,53	1,11	5,62	9,55	
10	Propanoato de propilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,13	—	
11	2-Metil-butanoato de etilo	2,94	2,38	2,18	2,93	7,13	1,34	0,23	0,76	3,49	0,84	1,13	0,32	0,37	0,80	0,42	2,94	4,08	
12	Acetato de butilo	1,35	1,88	1,80	1,24	1,12	1,32	1,52	1,32	1,33	0,86	0,52	1,00	1,38	1,64	1,15	1,78	1,51	
14	Acetato de 2-metil-butilo	2,59	1,84	2,10	0,80	1,25	1,01	0,68	0,86	1,91	0,40	0,36	0,65	0,97	0,92	2,80	3,29	1,65	
16	Pentanoato de etilo	0,11	0,10	0,06	0,14	0,23	0,06	—	0,10	0,15	0,16	0,21	0,05	0,02	0,07	—	—	0,19	
17	2-Metil-butanoato de propilo	0,20	0,22	0,20	0,11	0,25	0,09	0,06	0,05	0,13	—	—	0,05	0,07	0,06	0,15	0,42	0,20	
18	Propanoato de butilo	0,05	0,07	0,08	0,04	0,04	0,08	0,06	0,10	0,08	0,05	0,03	0,06	0,08	0,08	0,13	0,10	0,04	
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,04	—	
20	Butanoato de 2-metil-propilo	0,02	0,01	0,01	vt	vt	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	
21	E-2-Butenoato de etilo	0,03	0,03	0,03	0,05	0,11	0,02	vt	0,04	0,08	0,06	0,11	0,03	—	0,03	0,02	0,02	0,08	
22	Acetato de pentilo	0,15	0,23	0,24	0,18	0,20	0,16	0,21	0,19	0,28	0,15	0,12	0,17	0,20	0,24	0,20	0,23	0,28	
24	Hexanoato de metilo	0,10	0,06	0,15	0,12	0,26	0,15	0,05	0,09	0,10	0,11	0,18	0,13	0,10	0,10	0,22	0,49	0,46	
26	Butanoato de butilo	1,20	2,18	2,11	1,37	0,96	2,46	4,77	3,44	2,76	2,10	1,14	2,55	2,86	3,02	2,18	2,60	1,05	
27	2-Metil-butanoato de butilo	0,95	2,07	1,56	0,78	0,83	0,73	0,52	0,68	0,78	0,22	0,12	0,54	0,91	0,76	1,81	1,47	1,06	

Tabela III (A)- (cont.)

		Árvore 1										Árvore 2						
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
28	Hexanoato de etilo	18,44	8,57	11,22	14,34	23,57	11,39	3,83	13,55	17,51	15,15	18,60	6,46	3,51	6,90	3,37	12,78	17,85
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglatato de etilo)	0,29	0,17	0,15	0,24	0,42	0,11	0,05	0,13	0,16	0,14	0,17	0,12	0,07	0,13	0,09	0,25	0,42
33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,14	0,12	0,15	0,04	0,07	0,07	0,07	0,09	0,21	0,04	0,04	0,07	0,09	0,07	0,28	0,25	0,07
35	Acetato de hexilo	13,86	13,71	15,51	12,26	11,68	13,66	10,58	12,16	13,73	11,14	8,65	11,51	13,75	14,59	11,15	15,52	16,02
37	Hexenoato de etilo	0,02	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	vt	0,03	0,04	0,03	0,04	vt	vt	0,02	vt	0,03	0,03
38	Hexenoato de etilo (isómero do anterior)	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05	0,01	vt	0,03	0,04	0,04	0,05	vt	vt	0,02	—	vt	0,03
39	Pentanoato de butilo	0,03	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,11	0,07	0,06	0,05	0,03	0,06	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05
40	Butanoato de pentilo	0,07	0,18	0,21	0,15	0,11	0,22	0,55	0,33	0,39	0,26	0,19	0,30	0,27	0,38	0,22	0,23	0,11
41	Hexanoato de propilo	1,80	1,48	1,39	1,27	1,54	1,39	0,85	1,16	1,55	0,82	0,46	0,78	0,78	0,92	1,22	2,51	1,77
43	2-Metil-butanoato de pentilo	0,13	0,29	0,25	0,13	0,18	0,12	0,09	0,12	0,19	0,05	0,04	0,12	0,15	0,14	0,32	0,25	0,22
44	Heptanoato de etilo	0,36	0,15	0,20	0,26	0,51	0,15	0,05	0,13	0,27	0,21	0,21	0,05	0,04	0,08	0,05	0,25	0,37
45	Propanoato de hexilo	0,29	0,38	0,62	0,32	0,15	0,51	0,39	0,68	0,49	0,41	0,19	0,46	0,50	0,56	0,88	0,65	0,30
48	E-2-Hexenoato de etilo	0,05	0,03	0,04	0,08	0,13	0,03	nd	0,06	0,07	0,09	0,09	0,02	nd	0,04	nd	0,05	0,08
49	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,15	0,11	0,09	0,08	0,08	0,09	0,10	0,12	0,11	0,14	0,11	0,11	0,11	0,12	0,21	0,21	0,15
51	Acetato de heptilo	0,09	0,09	0,14	0,10	0,11	0,07	0,04	0,05	0,07	0,06	0,05	0,07	0,08	0,12	0,04	0,08	0,13
52	E-4-Heptenoato de etilo	—	—	—	vt	0,02	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	vt
53	Octanoato de metilo	0,05	0,03	0,05	0,07	0,05	0,13	0,17	0,12	0,10	nd	0,13	0,10	0,07	0,07	0,09	0,12	0,10
55	Hexanoato de butilo	13,14	18,83	19,26	14,54	10,85	17,89	21,20	22,14	17,50	16,83	6,20	14,32	15,46	21,30	14,78	20,45	15,79
56	Butanoato de hexilo	6,33	9,20	11,81	8,48	5,96	11,28	13,25	13,43	12,63	12,66	7,44	12,92	13,36	16,01	8,92	11,37	8,33
57	2-Metil-butanoato de hexilo	8,47	17,76	19,75	9,12	10,85	10,79	3,43	9,88	8,33	2,27	2,05	8,09	9,36	9,85	21,47	18,61	18,46
58	Octanoato de etilo	8,08	4,43	5,00	5,79	8,94	4,74	1,53	3,98	6,22	5,57	5,60	2,15	1,48	2,85	1,25	5,29	9,42
59	Butanoato de 3-hexenilo	vt	0,01	0,01	0,01	vt	vt	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	vt	vt	vt
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	0,87	0,61	0,88	0,27	0,48	0,34	0,16	0,40	0,79	0,15	0,11	0,28	0,33	0,35	1,17	1,20	0,60
61	Z-4-Octenoato de etilo	0,06	0,03	0,06	0,07	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02
63	Acetato de octilo	0,16	0,10	0,14	0,12	0,14	—	0,09	0,12	—	—	—	0,13	—	0,18	0,10	0,12	0,30
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	0,09	0,08	0,08	0,21	0,42	0,04	0,00	0,09	0,16	0,13	0,27	0,03	—	0,06	—	0,02	0,34
68	Hexanoato de pentilo	1,08	1,64	2,10	1,51	1,35	1,69	1,85	1,86	2,05	1,60	0,94	1,64	1,44	2,37	1,62	1,78	2,03
69	Octanoato de propilo	0,44	0,42	0,49	0,31	0,28	0,36	0,22	0,23	0,27	0,18	0,07	0,29	0,26	0,32	0,29	0,65	0,65

Tabela III (A)- (cont.)

Tabela III (A)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2							
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte				Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁷)							
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	
70	3-Hidroxi-butanoato de etilo	0,10	—	vt	0,06	0,10	—	—	0,03	0,04	0,04	0,04	vt	—	vt	—	vt	vt	
71	Nonanoato de etilo	0,03	vt	vt	vt	0,06	—	—	vt	vt	vt	vt	—	—	—	—	—	0,05	
72	E-2-Octenoato de etilo	0,22	0,12	0,13	0,28	0,64	0,14	0,02	0,12	0,29	0,25	0,19	0,03	0,02	0,07	vt	0,15	0,42	
73	2-Butenoato de hexilo	0,13	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,05	0,14	0,10	0,07	0,10	0,13	0,11	0,18	0,11	0,14	0,19	
75	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,02	0,05	0,04	0,05	0,06	0,03	0,04	0,04	0,06	0,04	vt	0,04	vt	0,04	vt	0,02	0,02	
77/78	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	17,73	21,29	29,41	21,84	15,86	28,04	20,89	25,78	21,48	24,43	12,85	24,05	23,86	35,42	20,61	23,82	27,51	
79	4-Decenoato de metilo	vt	—	—	vt	vt	vt	—	—	—	vt	vt	—	—	—	—	0,07	0,10	
80	Decanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21	—	—	—	—	—	—	
	Hexanoato de Z-3-hexenilo + Benzoato de etilo	0,21	0,11	0,13	0,16	0,29	vt	vt	0,14	vt	vt	vt	vt	0,13	0,20	0,00	0,23	0,32	
84	Octanoato de 2-metil-butilo	0,18	0,16	0,22	vt	0,00	vt	vt	vt	0,16	vt	vt	vt	0,13	0,19	0,27	0,23	0,14	
86	E-4-Decenoato de etilo	1,44	0,66	0,70	0,76	1,38	0,56	0,21	0,74	1,44	0,97	0,87	0,30	0,24	0,49	0,12	0,56	1,45	
88	Octanoato de pentilo	0,17	0,17	0,32	0,18	0,15	0,25	0,16	0,18	0,23	0,18	0,10	0,20	0,18	0,33	0,18	0,20	0,29	
89	Acetato de benzilo	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	0,01	0,03	0,02	
92	Octanoato de hexilo	0,59	0,55	0,91	0,60	0,41	0,98	0,49	0,53	0,51	0,68	0,29	0,49	0,53	0,99	0,41	0,46	0,70	
94	Decanoato de butilo	0,02	0,03	0,05	0,03	0,02	0,05	vt	0,02	0,03	vt	—	vt	vt	0,03	vt	0,02	vt	
95	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	0,28	0,07	0,05	0,24	0,61	0,11	—	0,10	0,21	0,17	0,19	—	—	0,04	—	0,10	0,39	
96	Dodecanoato de etilo	0,05	0,06	0,05	0,10	0,21	0,06	—	0,05	0,10	0,09	0,08	—	—	vt	—	vt	0,14	
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	0,06	—	—	—	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	
	Subtotal (área cromatográfica)	113,11	120,11	139,88	110,06	125,63	118,73	91,78	124,10	129,66	107,50	80,96	95,26	95,92	129,28	99,82	138,58	147,14	
	Subtotal (%)	48,38	41,32	48,15	35,25	38,84	38,19	42,10	42,07	52,84	38,60	43,26	29,25	31,05	29,74	47,43	49,98	38,11	
	Álcoois																		
2	Etanol	0,26	0,25	0,33	0,24	0,48	0,10	0,06	0,30	0,32	0,20	0,40	0,11	0,11	0,14	0,07	0,10	0,32	
23	Butanol	0,09	0,10	0,14	0,08	0,09	0,06	0,09	0,11	0,12	0,06	0,06	0,06	0,10	0,12	0,09	0,13	0,09	
50	1-Hexanol	0,70	0,67	1,00	0,66	0,64	0,87	0,70	0,83	0,93	0,65	0,65	0,83	1,17	1,08	0,86	1,08	0,79	
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	—	—	—	—	0,11	—	0,03	0,12	—	—	—	0,06	—	0,08	0,05	0,07	0,10	
67	2-Etil-1-hexanol	—	—	—	vt	—	vt	0,05	0,05	0,07	0,10	0,04	0,04	vt	vt	—	—	—	

Tabela III (A)- (cont.)

Tabela III (A)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2							
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte				Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	
76	Octanol	0,07	0,03	0,05	0,04	0,06	0,03	0,06	0,06	0,05	0,05	vt	0,05	0,05	0,06	0,03	0,07	0,06	
	Subtotal (área cromatográfica)	1,11	1,05	1,52	1,02	1,37	1,06	0,99	1,47	1,50	1,07	1,15	1,15	1,43	1,48	1,10	1,45	1,36	
	Subtotal (%)	0,48	0,36	0,52	0,33	0,42	0,34	0,45	0,50	0,61	0,38	0,62	0,35	0,46	0,34	0,52	0,52	0,35	
	Ácidos Carboxílicos																		
64	Ácido acético	—	—	—	—	—	0,31	vt	vt	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	
74	Ácido propanóico	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	0,08	vt	
81	Ácido butanóico	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21	—	—	—	—	—	—	
99	Ácido hexanóico	—	—	—	—	—	vt	0,06	vt	vt	vt	—	—	—	—	—	—	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	0,31	0,06	—	0,22	—	0,21	—	—	—		0,08		
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	0,10	0,03	—	0,09	—	0,11	—	—	—		0,03		
	Aldeídos																		
36	Octanal	0,01	0,01	0,01	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	—	—	vt	vt	
66	Decanal	—	—	—	vt	—	vt	0,07	0,09	0,06	0,14	0,02	0,03	vt	vt	—	—	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,01	0,01	0,01	—	—	—	0,07	0,09	0,06	0,14	0,02	0,03	—	—	—	—	—	
	Subtotal (%)	0,01	0,00	0,00	—	—	—	0,03	0,03	0,02	0,05	0,01	0,01	—	—	—	—	—	
	Hidrocarbonetos aromáticos																		
15	p-Xileno	—	—	—	—	—	vt	vt	—	—	—	—	0,02	0,02	—	0,02	—	—	
25	o-Etiltolueno	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	vt	0,01	
32	Vinilbenzeno	vt	vt	vt	vt	vt	0,03	0,06	0,05	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,03	
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,10	0,08	0,06	0,06	0,10	0,11	0,12	0,08	0,12	0,05	0,08	
	Subtotal (%)	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02	0,06	0,04	0,04	0,02	0,06	0,02	0,02	
	Fenóis																		
102	2,6-bis-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,17	0,26	0,32	0,38	0,34	0,69	0,56	0,47	0,56	0,68	0,55	0,52	0,45	0,69	0,42	0,21	0,18	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,17	0,26	0,32	0,38	0,34	0,69	0,56	0,47	0,56	0,68	0,55	0,52	0,45	0,69	0,42	0,21	0,18	
	Subtotal (%)	0,07	0,09	0,11	0,12	0,10	0,22	0,26	0,16	0,23	0,25	0,30	0,16	0,14	0,16	0,20	0,08	0,05	

Tabela III (A)- (cont.)

Tabela III (A)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2						
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
	Compostos Terpénicos																	
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,08	0,07	0,09	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,05
90	trans-α-Bergamoteno	0,19	0,18	0,14	0,16	0,22	0,12	0,13	0,14	0,18	0,12	0,17	0,13	0,15	0,13	0,13	0,14	0,22
91	E,E-α-Farneseno	117,80	168,00	147,41	199,33	193,93	188,36	123,54	167,19	111,25	167,17	103,12	227,01	209,45	301,32	107,68	134,96	235,40
97	6,10-Dimetil-5,9-undecadieno-2-ona (Geranil acetona)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	—	—	—
98	3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrieno-3-ol (Nerolidol)	—	0,06	—	—	—	vt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Geranil acetona + Nerolidol	0,05	0,00	0,08	0,12	0,08	nd	0,06	0,13	0,09	nd	0,05	0,14	0,14	0,21	0,05	0,06	0,16
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,14	0,16	—	—	—
103	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	0,48	0,30	0,43	0,31	0,51	0,55	0,22	0,41	0,54	0,38	0,23	0,27	0,20	0,33	0,32	0,50	0,41
	Subtotal (área cromatográfica)	118,59	168,59	148,11	199,98	194,80	189,09	124,00	167,93	112,13	167,89	103,66	227,73	210,11	302,20	108,21	135,72	236,24
	Subtotal (%)	50,73	57,99	50,98	64,05	60,23	60,82	56,87	56,94	45,70	60,28	55,39	69,91	68,01	69,53	51,42	48,95	61,19
	Misturas																	
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	0,26	0,44	0,37	0,37	0,34	0,29	0,31	0,29	0,33	0,33	0,33	0,43	0,48	0,43	0,58	0,47	0,47
	Octanoato de metilo + Nonanal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—
	Z-4-Octenoato de etilo+6-Metil-5-hepteno-2-ol+Acetato de octilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	0,15	0,00	0,18	—	—	—	—
	Decanoato de etilo + Ácido butanóico	0,43	0,24	0,32	0,34	0,64	0,66	0,17	0,52	0,86	0,37	—	0,51	0,27	0,49	—	0,73	0,45
	Ácido butanóico + Hexanoato de Z-3-hexenilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—
	Octanoato de 2-metil-butilo + Estragol	—	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Farnesol + composto não identificado	0,08	vt	vt	0,05	0,12	0,03	vt	vt	vt	vt	vt	—	—	—	vt	vt	0,17
	Subtotal (área cromatográfica)	0,77	0,68	0,70	0,76	1,26	0,98	0,47	0,81	1,19	1,18	0,47	0,94	0,92	0,92	0,78	1,19	1,09
	Subtotal (%)	0,33	0,23	0,24	0,24	0,39	0,32	0,22	0,27	0,49	0,42	0,25	0,29	0,30	0,21	0,37	0,43	0,28
	Total	233,79	290,71	290,53	312,22	323,41	310,92	218,03	294,96	245,37	278,53	187,14	325,73	308,95	434,65	210,45	277,28	386,09

Tabela III (B)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto MM106, no mês de Novembro (dados indicados por réplica).

		MM106														
		Árvore 1								Árvore 2						
		Quadrante Norte					Quadrante Sul			Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3
	Ésteres															
1	Acetato de etilo	1,53	1,33	1,42	0,68	1,12	1,17	0,72	0,31	0,64	0,30	0,18	1,58	0,12	0,04	0,08
3	Propanoato de etilo	1,41	0,56	0,80	0,83	0,99	0,56	0,52	0,14	0,27	0,12	0,13	0,81	0,09	0,04	0,04
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,31	0,13	0,16	0,13	0,22	0,14	0,10	0,03	0,06	0,02	—	0,16	0,01	0,08	—
5	Acetato de propilo	0,04	0,05	0,04	0,12	0,07	0,04	0,07	0,05	0,03	0,15	0,14	0,08	0,05	—	0,05
6	Butanoato de metilo	0,32	0,16	0,32	0,33	0,35	0,16	0,27	0,10	0,14	0,28	0,21	0,36	0,10	0,08	0,05
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,37	0,12	0,23	0,27	0,28	0,08	0,16	0,04	0,05	0,23	0,12	0,18	0,03	0,03	0,01
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,06	0,04	0,05	0,09	0,08	0,03	0,05	0,04	0,04	0,23	0,15	0,06	0,03	0,04	0,03
9	Butanoato de etilo	15,86	10,20	14,43	13,28	14,47	10,74	10,10	6,57	9,73	4,58	4,42	15,44	4,14	2,05	3,55
10	Propanoato de propilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	0,15	—	0,14	0,10	—
11	2-Metil-butanoato de etilo	15,00	6,87	9,60	8,85	11,30	6,50	6,43	1,50	3,14	2,24	1,34	7,61	0,89	0,51	0,50
12	Acetato de butilo	0,80	1,55	1,20	2,80	1,45	0,54	1,40	1,34	1,15	3,65	3,07	1,36	2,08	2,33	2,07
14	Acetato de 2-metil-butilo	1,36	2,85	1,65	4,68	1,97	0,79	3,12	1,34	1,08	7,91	5,83	1,83	2,35	3,58	1,55
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	0,57	0,63	0,52	0,93	0,60	0,30	0,67	0,23	0,26	0,56	0,47	0,58	0,23	0,32	0,07
18	Propanoato de butilo	0,04	0,15	0,06	0,20	0,07	0,03	0,13	0,07	0,05	0,29	0,27	0,12	0,20	0,27	0,11
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	—	0,02	0,01	0,03	0,02	—	0,02	0,01	0,01	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02
20	Butanoato de 2-metil-propilo	—	0,01	0,02	0,03	0,01	—	0,03	0,01	0,05	0,05	0,03	—	0,03	0,03	0,02
21	E-2-Butenoato de etilo	0,19	0,15	0,17	0,11	0,16	0,13	0,06	0,04	0,09	—	—	0,19	0,02	—	—
22	Acetato de pentilo	0,20	0,24	0,24	0,34	0,26	0,13	0,19	0,20	0,17	0,36	0,34	0,31	0,26	0,30	0,27
24	Hexanoato de metilo	0,40	0,53	0,33	0,44	0,98	0,16	0,27	0,07	0,13	0,74	0,53	0,93	0,17	0,18	0,13
26	Butanoato de butilo	0,49	2,33	1,31	3,09	1,45	0,80	2,88	2,55	1,82	3,97	4,70	1,79	4,94	4,99	4,15
27	2-Metil-Butanoato de Butilo	0,28	1,26	0,68	1,87	0,90	0,33	1,60	1,07	0,78	3,23	2,28	0,61	1,44	2,45	1,14
28	Hexanoato de Etilo	37,24	21,39	29,57	14,42	32,87	23,95	17,42	9,40	16,36	7,53	5,95	35,38	5,77	2,66	3,44

Tabela III (B)- (cont.)

		Árvore 1								Árvore 2								
Tabela III (B)- (cont.)		Quadrante Norte					Quadrante Sul				Quadrante Norte			Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3		
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglato de etilo)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20	0,14	0,56	0,09	—	—		
33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,05	0,18	0,09	0,22	0,09	0,07	0,28	0,11	0,09	0,38	0,33	0,09	0,20	0,31	0,14		
35	Acetato de hexilo	8,99	11,38	10,81	16,53	13,49	6,78	10,82	10,75	10,10	17,97	16,85	13,29	11,86	14,15	14,70		
37	Hexenoato de etilo	0,15	0,04	0,08	0,06	0,10	0,06	0,06	0,03	0,05	0,02	0,02	0,09	0,02	—	—		
38	Hexenoato de etilo (isômero do anterior)	0,08	0,03	0,07	0,04	0,08	0,05	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	—	0,01	—	—		
39	Pentanoato de butilo	—	0,05	0,03	0,06	0,05	0,03	0,07	0,06	0,05	0,11	0,10	—	0,12	0,12	0,08		
40	Butanoato de pentilo	0,07	0,17	0,11	0,19	0,15	0,09	0,21	0,25	0,16	0,27	0,37	—	0,49	0,39	0,43		
41	Hexanoato de propilo	1,46	2,41	1,58	3,09	1,84	0,93	3,18	1,36	1,18	3,44	3,18	2,64	2,40	2,50	0,90		
43	2-Metil-butanoato de pentilo	0,11	0,26	0,16	0,26	0,19	0,11	0,30	0,19	0,15	0,36	0,38	0,18	0,25	0,47	0,22		
44	Heptanoato de etilo	1,01	0,47	0,65	0,40	0,72	0,58	0,41	0,15	0,29	0,14	0,09	0,62	0,10	0,05	0,05		
45	Propanoato de hexilo	0,24	—	0,29	—	0,43	0,18	—	0,38	0,35	—	—	—	0,85	1,45	0,69		
46	2-Metil-propanoato de hexilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
48	E-2-Hexenoato de etilo	0,28	0,15	0,18	0,08	0,26	0,12	0,07	0,04	0,07	—	—	0,20	—	—	—		
49	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,06	0,09	0,09	0,16	0,10	0,06	0,14	0,10	0,10	0,30	0,19	0,10	0,14	0,18	0,13		
51	Acetato de heptilo	0,08	0,07	0,08	0,12	0,09	0,04	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	—	0,05	0,09	0,09		
52	E-4-Heptenoato de etilo	0,02	0,01	0,02	—	0,02	0,02	0,01	—	0,02	—	—	—	—	—	—		
53	Octanoato de metilo	0,18	0,08	0,14	0,09	0,15	0,07	0,11	0,03	0,05	0,16	0,12	0,13	0,05	0,04	—		
55	Hexanoato de butilo	5,23	16,46	9,47	18,24	11,15	5,86	18,87	16,75	12,82	27,14	31,75	14,17	28,77	30,85	25,01		
56	Butanoato de hexilo	3,25	8,21	5,00	9,44	6,57	3,71	8,10	7,63	6,49	10,63	14,84	8,60	14,12	15,13	16,10		
57	2-Metil-butanoato de hexilo	9,73	23,07	11,22	17,17	16,40	6,53	19,95	11,03	8,08	24,25	32,65	14,55	19,70	31,96	17,15		
58	Octanoato de etilo	17,24	9,09	11,27	7,00	13,37	11,72	7,70	3,99	5,98	2,88	2,44	12,34	2,94	1,33	1,49		
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	0,39	1,06	0,49	0,89	0,63	0,29	1,18	0,44	0,34	1,49	1,57	0,65	0,88	1,34	0,60		
61	Z-4-Octenoato de etilo	0,70	—	—	—	—	0,54	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—		
63	Acetato de octilo	—	0,33	—	0,17	0,19	0,10	—	—	—	0,21	0,24	0,34	0,14	0,20	0,15		
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	1,36	1,04	0,77	0,17	0,69	0,64	0,17	0,05	0,26	0,08	0,14	0,79	—	—	—		
68	Hexanoato de pentilo	0,98	1,84	1,22	1,71	1,44	0,94	1,77	1,56	1,26	1,94	3,30	2,08	2,71	3,03	2,48		
69	Octanoato de propilo	0,25	—	0,25	0,71	0,58	0,19	—	—	0,25	0,78	0,84	0,58	0,66	0,73	0,26		
70	3-Hidroxi-butanoato de etilo	0,39	—	0,18	0,03	0,03	0,14	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—		

Tabela III (B)- (cont.)

		Árvore 1										Árvore 2					
Tabela III (B)- (cont.)		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)					
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	
	Octanoato de propilo + 3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	0,78	—	—	—	—	0,94	0,35	—	—	—	—	—	—	—	
71	Nonanoato de etilo	0,17	0,08	0,08	0,05	0,11	0,09	0,04	—	—	—	—	0,07	—	—	—	
72	E-2-Octenoato de etilo	1,34	0,67	0,84	0,39	1,29	0,58	0,45	0,13	0,23	0,08	0,07	0,88	0,06	0,02	0,02	
73	2-Butenoato de hexilo	—	—	—	0,11	—	—	—	0,08	0,07	0,14	0,21	0,13	0,17	0,09	0,10	
75	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,11	0,05	0,11	0,14	0,10	0,03	0,04	0,05	0,04	—	0,05	0,10	0,04	—	0,03	
77/78	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	10,97	21,55	13,52	19,65	20,04	10,03	20,22	18,81	14,30	8,12	41,14	24,27	34,19	38,40	34,44	
79	4-Decenoato de metilo	0,07	0,02	0,04	0,02	0,08	0,06	0,09	0,02	0,05	0,11	0,16	0,12	—	—	—	
80	Decanoato de etilo	1,77	0,68	1,12	0,31	0,65	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	—	
83	Benzoato de etilo	0,08	0,03	0,07	0,07	0,03	0,03	0,29	0,14	0,13	0,11	0,15	0,12	0,14	0,18	0,20	
84	Octanoato de 2-metil-butilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,39	—	—	—	—	—	
86	E-4-Decenoato de etilo	3,06	1,49	1,58	1,00	2,05	1,98	1,11	0,55	0,92	0,32	0,34	1,84	0,44	0,33	0,21	
88	Octanoato de pentilo	0,13	0,22	0,16	0,24	0,21	0,12	0,20	0,18	0,15	0,22	0,45	0,22	0,32	0,41	0,30	
89	Acetato de benzilo	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,01	0,03	0,01	0,02	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02	
92	Octanoato de hexilo	0,27	0,45	0,29	0,47	0,51	0,22	0,44	0,49	0,31	0,37	1,01	0,46	0,86	0,96	0,82	
94	Decanoato de butilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,05	0,04	
95	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	1,95	1,04	1,07	0,50	1,60	0,89	0,49	0,09	0,26	0,07	0,10	1,02	0,06	—	—	
96	Dodecanoato de etilo	0,60	0,34	0,34	0,15	0,42	0,39	0,14	0,06	0,09	—	0,04	0,34	0,04	—	—	
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	0,34	0,10	0,13	—	0,34	0,08	0,03	—	—	—	—	0,12	—	—	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	149,66	154,62	136,45	153,48	165,93	100,92	144,33	101,06	100,88	139,48	183,75	171,14	146,12	164,87	134,14	
	Subtotal (%)	36,27	35,57	37,26	44,82	37,24	38,93	49,52	34,28	39,09	46,18	37,32	40,78	35,47	35,75	33,77	
	Álcoois																
2	Etanol	1,13	0,89	0,90	0,32	0,65	0,89	0,51	0,27	0,44	0,18	0,18	0,83	0,06	0,04	0,05	
23	Butanol	0,06	0,11	0,08	0,15	0,10	0,07	0,12	0,12	0,10	0,17	0,13	0,14	0,12	0,15	0,09	
29	2-Metil-1-butanol	—	—	—	—	—	—	0,34	—	—	—	—	—	—	0,35	0,14	
50	1-Hexanol	0,56	0,80	0,67	0,70	0,77	0,70	0,76	0,93	0,88	0,66	1,00	1,06	0,82	1,05	1,15	
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	—	0,31	0,70	0,09	0,17	—	—	—	—	0,08	0,09	0,43	0,13	0,16	0,17	
67	2-Etil-1-hexanol	0,07	0,04	0,04	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Tabela III (B)- (cont.)

Tabela III (B)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2					
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)					
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	
76	Octanol	0,15	0,10	0,08	0,10	0,13	0,05	0,06	0,04	0,04	0,06	0,09	0,10	0,05	0,07	0,09	
	Subtotal (área cromatográfica)	1,96	2,24	2,48	1,36	1,89	1,71	1,80	1,35	1,47	1,15	1,50	2,57	1,18	1,83	1,69	
	Subtotal (%)	0,47	0,51	0,68	0,40	0,42	0,66	0,62	0,46	0,57	0,38	0,30	0,61	0,29	0,40	0,43	
	Ácidos Carboxílicos																
64	Ácido acético	0,60	—	0,38	—	—	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
74	Ácido propanóico	0,24	0,14	0,14	0,06	0,04	0,14	0,05	0,06	0,08	0,09	0,09	0,05	—	0,08	0,06	
81	Ácido butanóico	0,59	0,33	0,36	0,29	0,37	1,55	0,57	0,35	0,82	2,20	0,63	0,95	0,10	0,92	0,91	
87	Ácido 2-metil-hexanóico	0,16	0,08	0,10	0,06	0,10	0,10	0,04	—	0,07	—	0,03	0,05	—	0,09	—	
99	Ácido hexanóico	0,31	0,34	0,26	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,12	—	0,26	
	Subtotal (área cromatográfica)	1,92	0,89	1,25	0,41	0,51	1,92	0,66	0,41	0,97	2,29	0,80	1,10	0,22	1,08	1,23	
	Subtotal (%)	0,46	0,20	0,34	0,12	0,11	0,74	0,23	0,14	0,38	0,76	0,16	0,26	0,05	0,23	0,31	
	Hidrocarbonetos aromáticos																
15	p-Xileno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	—	0,02	0,03	0,04	
25	o-Etiltolueno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,01	0,01	—	—	—	
32	Vinilbenzeno	—	0,03	0,02	0,03	0,02	—	0,02	0,02	0,01	0,12	0,10	0,04	0,05	0,07	0,05	
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,01	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,24	0,13	0,08	0,10	0,13	0,11	
	Subtotal (%)	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	
	Fenóis																
102	2,6-bis-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,19	0,18	0,22	0,14	0,20	0,32	0,16	0,33	0,43	0,28	0,16	0,31	0,37	0,43	0,42	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,19	0,18	0,22	0,14	0,20	0,32	0,16	0,33	0,43	0,28	0,16	0,31	0,37	0,43	0,42	
	Subtotal (%)	0,05	0,04	0,06	0,04	0,05	0,12	0,06	0,11	0,17	0,09	0,03	0,07	0,09	0,09	0,10	
	Compostos Terpénicos																
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,04	0,06	0,06	—	—	
90	trans-α-Bergamoteno	1,39	1,21	0,91	0,87	1,23	0,35	0,39	0,47	0,35	0,40	1,12	1,17	0,68	0,84	0,67	
91	E,E-α-Farneseno	253,92	272,12	222,63	183,63	272,62	152,46	141,96	189,95	152,58	155,90	301,79	240,88	261,55	289,79	257,40	
98	3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrieno-3-ol (Nerolidol)	0,12	0,14	0,11	0,10	0,14	0,08	0,05	0,12	0,09	—	—	—	0,16	0,26	0,23	

Tabela III (B)- (cont.)

		Árvore 1								Árvore 2							
Tabela III (B)- (cont.)		Quadrante Norte					Quadrante Sul				Quadrante Norte			Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁻¹)								Área cromatográfica (1x10 ⁻¹)							
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	
	Geranil acetona + Nerolidol	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,14	0,12	—	—	—		
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	0,26	0,18	0,16	0,06	0,19	0,12	0,06	0,08	0,05	0,05	0,10	0,21	0,11	0,20	0,19	
103	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	2,23	1,35	0,96	0,63	1,79	0,68	0,69	0,20	0,24	0,30	0,60	0,78	0,49	0,56	0,18	
	Subtotal (área cromatográfica)	257,93	275,00	224,78	185,29	275,97	153,69	143,15	190,81	153,31	156,77	303,78	243,23	263,05	291,65	258,67	
	Subtotal (%)	62,50	63,27	61,38	54,11	61,93	59,29	49,12	64,73	59,40	51,90	61,69	57,96	63,86	63,24	65,13	
	Misturas																
	2-Metil-1-butanol + Tiglato de etilo + Ocimeno	0,64	0,47	0,54	0,37	0,72	0,42	0,00	0,30	0,42	—	—	—	—	—	—	
	Tiglato de etilo + Ocimeno	—	—	—	—	—	—	0,39	—	—	—	—	—	—	0,17	0,14	
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	1,03	—	1,16	—	—	0,94	—	—	1,84	1,89	0,96	—	—	—	
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	0,19	—	0,30	—	0,26	0,21	—	0,34	0,26	—	—	—	0,58	0,70	0,59	
	Z-4-Octenoato de etilo+6-Metil-5-hepteno-2-ol+Acetato de octilo	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,32	—	—	—	—	—	—	
	Decanoato de etilo + Ácido butanóico	0,17	0,17	0,17	0,20	0,11	—	—	—	—	—	0,41	0,24	—	—	—	
	Octanoato de 2-metil-butilo + Estragol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,29	0,35	0,20	
	Subtotal (área cromatográfica)	1,00	1,67	1,01	1,73	1,09	0,64	1,33	0,77	1,01	1,84	2,29	1,19	0,87	1,21	0,92	
	Subtotal (%)	0,24	0,38	0,28	0,51	0,24	0,25	0,46	0,26	0,39	0,61	0,47	0,28	0,21	0,26	0,23	
	Total	412,66	434,63	366,21	342,45	445,62	259,23	291,46	294,78	258,10	302,04	492,42	419,62	411,91	461,21	397,18	

**COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO ESPAÇO DE CABEÇA DAS
MAÇÃS ‘BRAVO DE ESMOLFE’ POR SPME-GC/MS, DOS PORTA-
ENXERTOS PAJAM2 E MM106, NO MÊS DE DEZEMBRO**

Tabela III (C)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto PAJAM2, no mês de Dezembro (dados indicados por réplica).

		PAJAM2																
		Árvore 1										Árvore 2						
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4
	Ésteres																	
1	Acetato de etilo	0,55	0,37	0,82	0,05	0,26	0,14	0,01	0,34	0,32	1,02	1,39	0,44	1,48	1,17	0,36	1,85	0,54
3	Propanoato de etilo	0,49	0,20	0,72	0,04	0,14	0,07	—	0,12	0,13	0,46	0,57	0,17	0,57	0,90	0,48	0,63	0,45
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,05	0,04	0,18	—	0,04	0,01	—	0,02	0,03	0,12	0,12	0,03	0,13	0,15	0,08	0,15	0,07
5	Acetato de propilo	0,05	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	—	0,03	0,03	0,04	0,04	0,08	0,03	0,12
6	Butanoato de metilo	0,40	0,35	0,26	0,07	0,22	0,16	0,04	0,13	0,24	0,28	0,33	0,37	0,62	0,89	0,34	0,55	0,62
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,14	0,06	0,15	0,01	0,03	0,03	0,01	0,06	0,03	0,07	0,15	0,17	0,13	0,35	0,24	0,23	0,50
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,04	0,03	0,06	0,04	0,03	0,05	0,02	0,03	0,03	0,00	0,02	0,07	0,03	0,05	0,13	0,04	0,13
9	Butanoato de etilo	0,03	0,10	0,05	0,10	0,07	3,41	0,27	5,31	6,06	12,72	12,71	7,67	16,64	18,72	10,56	14,98	11,00
10	Propanoato de propilo	11,88	7,72	13,11	2,57	8,74	0,08	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	2-Metil-Butanoato de etilo	3,56	1,01	7,31	0,27	0,98	0,47	0,03	2,09	0,60	3,21	6,31	2,31	3,43	7,37	5,55	5,34	6,16
12	Acetato de butilo	2,20	1,42	1,52	1,65	1,88	2,75	0,91	1,17	1,39	1,04	0,88	1,37	0,84	1,11	2,21	1,13	2,34
14	Acetato de 2-metil-butilo	2,53	1,49	2,62	1,48	1,33	4,82	0,91	1,94	1,02	0,72	1,05	2,20	0,67	1,46	5,24	1,54	5,91
16	Pentanoato de etilo	—	—	0,18	—	—	—	0,02	0,07	—	0,28	0,32	0,26	0,33	—	—	—	—
17	2-Metil-butanoato de propilo	0,24	0,10	0,20	0,06	0,00	0,20	—	0,09	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	—	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	0,45	0,57	0,43	0,73
18	Propanoato de butilo	0,16	0,03	0,10	0,11	0,06	0,30	0,08	0,06	0,09	0,06	0,02	0,06	0,02	0,06	0,12	0,06	0,13
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	vt	vt	vt	vt	vt	0,03	—	—	—	—	—	—	—	vt	vt	vt	vt
20	Butanoato de 2-metil-propilo	0,02	0,08	0,02	0,04	0,02	0,06	—	—	—	—	—	0,02	—	0,02	0,05	0,02	0,05
21	E-2-Butenoato de etilo	0,07	0,07	0,10	—	0,04	0,02	—	0,06	0,05	0,27	0,17	0,04	0,20	0,16	0,04	0,19	0,05
22	Acetato de pentilo	0,61	0,30	0,27	0,44	0,26	0,56	0,38	0,38	0,49	0,49	0,20	0,25	0,22	0,25	0,28	0,49	0,26
24	Hexanoato de metilo	0,70	0,74	0,81	0,22	0,43	0,42	0,29	0,52	0,41	0,79	1,33	1,53	1,51	2,13	1,13	1,50	1,54
26	Butanoato de butilo	3,57	2,91	2,77	3,89	4,08	7,08	2,88	2,34	3,61	1,93	1,25	1,71	1,12	1,41	1,92	1,27	2,07

Árvore 1										Árvore 2							
Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul				
Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	
0,91	0,51	0,64	0,60	0,40	1,78	0,33	0,79	0,39	0,03	0,31	0,48	0,17	0,36	0,93	0,47	1,33	
16,47	10,38	28,38	3,99	11,92	4,08	0,72	15,31	8,12	0,22	42,64	23,49	36,92	38,34	23,66	39,05	21,75	
vt	vt	vt	vt	vt	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77	0,45	0,99	0,39	
0,15	0,12	0,19	0,16	0,12	0,72	0,10	0,16	0,08	0,05	0,09	0,13	0,04	0,10	0,22	0,10	0,27	
16,32	12,88	14,94	13,64	14,31	16,10	9,42	12,32	11,68	10,42	11,54	14,53	12,23	13,25	17,56	13,66	13,85	
0,04	0,02	0,06	0,01	0,03	vt	vt	0,02	0,03	0,06	0,11	0,06	0,09	0,08	0,06	0,07	0,06	
0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,08	vt	0,01	0,02	0,04	0,07	0,03	0,08	0,05	0,02	0,06	0,02	
0,08	0,06	0,07	0,05	0,06	vt	0,07	0,05	0,08	vt	0,04	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04	0,06	
0,30	0,36	0,27	0,06	0,43	0,64	0,44	0,25	0,41	0,05	0,14	0,21	0,17	0,16	0,16	0,10	0,15	
1,96	1,76	1,96	1,11	1,51	2,28	0,85	1,02	1,32	0,21	1,15	1,41	0,96	1,65	3,23	1,47	3,67	
0,15	0,12	0,16	0,15	0,11	0,24	0,08	0,13	0,07	0,87	0,08	0,10	0,05	0,11	0,16	0,10	0,17	
0,28	0,15	0,44	0,07	0,12	0,05	—	0,26	0,08	0,41	0,76	0,38	0,53	0,67	0,50	0,54	0,57	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,72	—	—	—	—	—	
0,09	0,07	0,14	—	0,06	—	—	0,09	0,05	0,21	0,26	0,09	0,24	0,20	0,07	0,27	0,06	
0,13	0,15	0,14	0,26	0,16	0,30	0,16	0,17	0,13	0,09	0,11	0,27	0,10	0,12	0,34	0,09	0,29	
0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,04	0,05	0,05	0,07	0,06	0,07	0,09	0,08	0,08	0,13	0,08	0,10	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,02	—	0,03	—	—	—	—	
0,11	0,20	0,09	—	0,10	0,08	0,16	0,16	0,12	0,12	0,23	0,32	0,22	0,35	0,24	0,23	0,46	
23,71	18,78	20,51	24,89	27,18	39,11	19,60	16,10	23,04	14,81	11,53	15,37	8,29	10,16	19,09	10,25	17,83	
16,36	12,85	12,95	18,39	17,56	29,15	14,33	11,57	14,10	11,41	9,22	13,56	7,86	8,72	10,06	9,39	7,63	
18,39	9,89	14,87	11,61	8,14	26,73	7,25	11,11	7,26	6,07	9,00	8,78	4,41	10,40	13,78	10,95	10,66	
5,78	3,71	7,97	1,42	3,38	1,78	0,34	5,31	2,59	8,39	11,75	6,88	10,27	11,12	8,31	8,92	10,06	
0,88	0,52	1,23	0,73	0,61	2,39	0,47	0,78	0,38	0,31	0,54	0,76	0,21	0,51	1,40	0,54	1,32	
0,55	0,10	0,11	0,18	0,17	0,16	0,13	0,09	0,13	0,12	0,12	0,18	0,13	0,26	0,23	0,12	0,16	
0,17	0,13	0,44	2,82	0,08	vt	vt	0,07	0,08	0,79	1,09	0,08	0,83	0,78	0,12	1,20</		

Tabela III (C)- (cont.)

Tabela III (C)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2							
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	
71	Nonanoato de etilo	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	0,08	0,03	0,05	0,08	0,04	0,06	0,05		
72	<i>E</i> -2-Octenoato de Etilo	0,47	0,15	0,70	0,03	0,17	0,03	—	0,17	0,09	0,70	0,93	0,39	0,79	1,06	0,37	0,77	0,47	
73	2-Butenoato de Hexilo	0,26	0,16	—	0,21	0,16	0,21	0,13	0,13	0,15	0,16	—	0,18	0,11	—	0,20	0,17	0,19	
75	3-Metiltio-Propanoato de Etilo	0,11	0,06	0,08	0,02	0,05	0,05	—	0,02	0,05	0,03	0,06	0,04	0,05	0,05	0,04	0,06	0,04	
77/78	Hexanoato de Hexilo + Octanoato de Butilo	47,77	24,39	29,57	34,71	31,48	41,40	31,31	24,11	27,75	23,66	20,34	25,83	14,05	15,89	26,12	18,39	20,65	
79	4-Decenoato de Metilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,09	0,09	0,20	0,07	0,19	0,25	
80	Decanoato de Etilo	0,10	0,07	0,26	—	—	—	—	0,12	—	0,43	0,59	0,14	0,38	0,80	—	0,48	0,24	
83	Benzoato de Etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,12	0,09	0,14	0,10	0,10	0,09	
84	Octanoato de 2-Metil-Butilo	—	—	—	—	—	0,57	—	0,15	—	—	0,13	0,23	—	0,14	0,29	—	0,36	
86	<i>E</i> -4-Decenoato de Etilo	0,53	0,33	1,08	0,05	0,41	0,22	—	0,18	0,34	1,86	2,16	0,94	1,58	1,52	1,15	0,65	1,27	
88	Octanoato de Pentilo	0,48	0,21	0,28	0,35	0,25	0,34	0,31	0,23	0,23	0,21	0,16	0,26	0,10	0,13	0,29	0,16	0,27	
89	Acetato de Benzilo	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	vt	
92	Octanoato de Hexilo	1,01	0,42	0,53	0,70	0,49	0,57	0,66	0,50	0,48	0,40	0,29	0,47	0,14	0,19	0,52	0,27	0,47	
94	Decanoato de Butilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
95	<i>E</i> -2- <i>Z</i> -4-Decadienoato de Etilo	0,34	0,10	0,71	—	0,09	—	—	0,16	0,05	0,78	1,01	0,17	0,68	0,87	0,21	0,89	0,32	
96	Dodecanoato de Etilo	0,07	0,03	0,18	—	0,04	—	—	0,06	0,02	0,21	0,20	0,05	0,16	0,16	0,03	0,20	0,10	
100	3-Hidroxi-Octanoato de Etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,05	0,10	0,10	0,04	0,13	0,05	
	Subtotal (área cromatográfica)	185,06	118,33	173,43	127,54	141,47	193,51	95,57	118,41	116,61	108,81	156,04	137,93	131,91	158,17	162,29	153,59	151,33	
	Subtotal (%)	37,44	39,67	52,83	46,16	47,51	64,78	34,84	50,35	39,73	35,00	49,53	59,81	48,73	50,51	55,95	49,23	59,63	
	Álcoois																		
2	Etanol	0,25	0,21	0,45	0,15	0,18	0,09	0,07	0,32	0,16	0,46	0,83	0,20	0,76	0,60	0,30	0,98	0,30	
23	Butanol	0,35	0,21	0,27	0,22	0,29	0,41	0,14	0,24	0,27	0,08	0,08	0,05	0,10	0,17	0,11	0,23	0,21	
29	2-Metil-1-Butanol	—	—	—	—	—	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
50	1-Hexanol	0,96	0,84	1,02	1,02	0,89	1,31	0,58	0,81	0,71	0,63	0,82	0,83	1,02	0,99	0,92	0,86	0,68	
62	6-Metil-5-Hepteno-2-ol	0,17	0,26	0,24	0,21	0,16	0,12	0,27	0,19	0,17	0,26	0,26	0,15	0,33	0,36	0,18	0,38	0,16	
76	Octanol	0,10	0,05	0,08	0,06	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,07	0,10	0,06	0,09	0,12	0,13	0,09	0,12	
	Subtotal (área cromatográfica)	1,83	1,57	2,07	1,67	1,57	2,09	1,10	1,61	1,36	1,50	2,08	1,29	2,30	2,24	1,63	2,54	1,47	

Tabela III (C)- (cont.)

Tabela III (C)- (cont.)		Árvore 1										Árvore 2							
		Quadrante Norte					Quadrante Sul					Quadrante Norte			Quadrante Sul				
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)										Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)							
		rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.5	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	
	Subtotal (%)	0,37	0,53	0,63	0,60	0,53	0,70	0,40	0,68	0,46	0,48	0,66	0,56	0,85	0,72	0,56	0,81	0,58	
81	Ácidos Carboxílicos																		
	Ácido butanóico	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,51	0,09	0,54	0,72	—	0,44	0,28	
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,51	0,09	0,54	0,72	—	0,44	0,28	
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16	0,04	0,20	0,23	—	0,14	0,11	
13	Etilbenzeno	nd	nd	nd	0,02	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
15	<i>p</i> -Xileno	nd	0,03	nd	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
25	<i>o</i> -Etiltolueno	vt	vt	vt	vt	v	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	—	—	—	vt	vt	vt	vt	
32	Vinilbenzeno	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03	0,07	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02	0,06	0,03	0,06	
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,05	0,05	0,06	0,08	0,10	0,12	0,06	—	0,06	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,08	0,13	0,09	0,21	0,18	0,25	0,17	0,09	0,11	0,06	0,07	0,10	0,05	0,08	0,11	0,08	0,11	
	Subtotal (%)	0,02	0,04	0,03	0,08	0,06	0,08	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,05	
102	Fenóis																		
	2,6- <i>bis</i> -(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,16	0,21	0,22	0,36	0,43	0,39	0,32	0,14	0,43	0,45	0,25	0,14	0,31	0,21	0,30	0,20	0,09	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,16	0,21	0,22	0,36	0,43	0,39	0,32	0,14	0,43	0,45	0,25	0,14	0,31	0,21	0,30	0,20	0,09	
	Subtotal (%)	0,03	0,07	0,07	0,13	0,14	0,13	0,12	0,06	0,15	0,14	0,08	0,06	0,11	0,07	0,10	0,06	0,04	
	Compostos Terpénicos																		
	31 3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,06	0,06	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04	
	90 <i>trans</i> - α -Bergamoteno	1,86	0,83	1,05	0,62	0,76	0,51	0,57	0,55	0,65	1,15	0,90	0,30	0,77	0,98	0,76	1,06	0,58	
	91 <i>E,E</i> - α -Farneseno	302,39	175,01	149,58	143,71	151,72	95,88	173,61	111,74	171,83	196,77	153,41	89,96	133,42	149,15	122,58	152,31	98,31	
	97 6,10-Dimetil-5,9-undecadieno-2-ona (Geranil acetona)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,07	0,15	0,06	
	98 3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrieno-3-ol (Nerolidol)	0,24	0,15	0,13	0,09	0,12	0,06	0,24	0,14	0,15	0,16	—	—	—	—	—	—	—	
	Geranil acetona + Nerolidol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,07	0,12	—	—	—	—	
	101 3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	0,25	0,09	0,11	0,06	0,08	0,06	0,18	0,11	0,09	0,16	0,11	0,04	0,11	0,13	0,05	0,15	0,06	
	103 3-(4,8-Dimetil-3,7-Nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	0,66	0,42	0,53	0,24	0,41	0,38	0,25	0,26	0,37	0,57	0,86	0,23	0,40	0,56	0,44	0,59	0,57	
		Subtotal (área cromatográfica)	305,41	176,52	151,43	144,73	153,11	96,91	174,87	112,81	173,11	198,82	155,42	90,66	134,89	150,98	123,94	154,31	99,61
		Subtotal (%)	61,79	59,18	46,13	52,38	51,42	32,44	63,74	47,97	58,98	63,95	49,33	39,32	49,83	48,21	42,73	49,45	39,25

Tabela III (C)- (cont.)

Tabela III (C)- (cont.)															

Tabela III (D)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, do porta-enxerto MM106, no mês de Dezembro (dados indicados por réplica).

		MM106												
		Árvore 1						Árvore 2						
		Quadrante Norte		Quadrante Sul				Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
pico nº	Composto	rep.1	rep.2	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
	Ésteres													
1	Acetato de etilo	1,31	1,40	2,26	0,55	0,28	0,47	3,32	0,70	2,93	1,37	0,09	0,17	1,96
3	Propanoato de etilo	2,13	1,29	0,73	0,73	0,33	0,46	1,17	0,45	1,00	1,28	0,07	0,11	0,90
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,31	0,29	0,19	0,09	0,04	0,10	0,30	0,06	0,24	0,21	nd	0,02	0,24
5	Acetato de propilo	0,06	0,07	0,04	0,09	0,12	0,05	0,14	0,17	0,16	0,09	0,06	0,06	0,07
6	Butanoato de metilo	1,38	0,49	0,21	0,43	0,32	0,36	0,35	0,54	0,40	0,58	0,27	0,31	0,52
7	2-Metil-butanoato de metilo	1,08	0,25	0,14	0,23	0,14	0,19	0,25	0,34	0,28	0,40	0,07	0,11	0,25
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,10	0,07	0,05	0,07	0,06	0,08	0,07	0,16	0,15	0,13	0,06	0,05	0,10
9	Butanoato de etilo	22,34	18,97	12,55	10,94	8,35	10,58	15,58	11,03	15,35	17,53	3,46	5,24	19,29
10	Propanoato de propilo	—	—	—	0,31	0,32	—	0,41	0,31	0,35	—	0,10	0,12	—
11	2-Metil-butanoato de etilo	15,14	9,23	7,66	4,53	2,48	4,11	8,64	5,42	10,08	10,66	0,69	0,95	8,15
12	Acetato de butilo	1,07	1,74	1,15	2,16	3,23	2,01	2,45	5,52	4,46	2,49	2,71	2,08	1,88
14	Acetato de 2-metil-butilo	2,95	3,40	2,39	4,11	5,54	3,27	6,20	10,93	8,95	4,64	3,29	2,55	1,73
17	2-Metil-butanoato de propilo	0,36	0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	—
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	—	—	0,49	0,63	0,72	0,36	1,15	1,16	1,08	0,68	0,20	—	0,53
18	Propanoato de butilo	0,07	0,12	0,13	0,21	0,28	0,16	0,24	0,43	0,37	0,11	0,19	0,13	0,04
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,07	0,02	0,03	0,02	0,01
20	Butanoato de 2-metil-propilo	0,02	0,05	0,02	0,04	0,05	0,05	0,03	0,09	0,15	0,04	0,05	0,03	0,03
21	E-2-Butenoato de etilo	0,20	0,22	0,23	0,10	0,04	0,08	0,28	0,06	0,22	0,15	0,02	0,08	0,21
22	Acetato de pentilo	0,28	0,31	0,21	0,28	0,33	0,26	0,40	0,55	0,52	0,40	0,31	0,47	0,37
24	Hexanoato de metilo	2,84	1,47	0,82	0,72	0,52	0,76	0,45	0,53	0,48	1,02	0,75	0,81	0,59
26	Butanoato de butilo	1,11	2,27	1,93	3,14	5,28	3,04	1,29	3,07	2,02	0,82	4,19	3,29	2,05
27	2-Metil-butanoato de butilo	0,40	0,73	0,75	1,10	1,72	1,59	1,43	1,60	1,45	1,10	1,33	0,92	0,38

Tabela III (D)- (cont.)

		Árvore 1						Árvore 2						
Tabela III (D)- (cont.)		Quadrante Norte		Quadrante Sul				Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
28	Hexanoato de etilo	43,87	40,37	35,03	14,29	9,49	15,55	36,33	10,67	30,47	47,41	7,88	8,28	43,51
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglato de etilo)	—	—	0,66	0,34	0,20	0,28	0,52	0,25	0,37	0,51	0,18	0,25	0,44
33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,15	0,23	0,22	0,26	0,35	0,25	0,32	0,65	0,40	0,22	0,25	0,16	0,08
35	Acetato de hexilo	12,11	16,24	8,92	13,16	15,97	13,82	18,80	24,69	24,77	19,75	19,17	13,71	22,51
37	Hexenoato de etilo	0,17	0,14	0,10	0,08	0,04	0,05	0,10	0,09	0,10	0,17	0,02	0,03	0,14
38	Hexenoato de etilo (isômero do anterior)	0,10	0,08	0,06	0,03	0,02	0,02	0,07	—	0,07	0,09	0,01	0,02	0,13
39	Pentanoato de butilo	0,04	0,05	0,05	0,07	0,12	0,08	0,09	0,12	0,12	0,06	0,08	0,07	0,08
40	Butanoato de pentilo	0,13	0,19	0,21	0,28	0,47	0,25	0,23	0,39	0,24	0,14	0,32	0,29	0,24
41	Hexanoato de propilo	2,42	2,61	1,71	3,33	4,54	2,21	4,35	3,39	4,14	2,79	2,04	1,93	1,69
43	2-Metil-butanoato de pentilo	0,14	0,16	0,18	0,25	0,26	0,22	0,29	0,47	0,26	0,22	0,24	0,16	0,12
44	Heptanoato de etilo	1,10	0,85	0,68	0,32	0,16	0,37	0,64	0,38	0,57	0,99	0,14	0,13	0,81
45	Propanoato de hexilo	—	—	—	—	—	—	1,27	1,64	1,51	0,86	—	—	0,63
48	E-2-Hexenoato de etilo	0,28	0,26	0,23	0,08	0,05	0,08	0,23	0,06	0,14	0,23	—	—	0,25
49	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,13	0,17	0,12	0,20	0,22	0,34	0,13	0,18	0,28	0,18	0,31	0,20	0,20
51	Acetato de heptilo	0,09	0,10	0,05	0,10	0,11	0,09	0,02	0,02	0,02	0,03	0,14	0,08	0,16
52	E-4-Heptenoato de etilo	0,01	0,02	0,02	—	—	—	0,03	—	0,04	0,03	—	—	0,05
53	Octanoato de metilo	0,57	0,16	0,13	0,15	0,06	0,16	0,09	0,16	0,13	0,31	0,19	0,22	0,21
55	Hexanoato de butilo	8,66	11,77	12,53	22,41	31,52	24,36	16,79	24,91	26,24	13,52	33,23	22,28	14,41
56	Butanoato de hexilo	6,53	10,32	7,91	10,83	14,69	12,63	9,08	13,19	10,17	8,03	17,06	14,01	11,24
57	2-Metil-butanoato de hexilo	10,79	13,31	15,78	19,16	15,51	14,65	19,96	27,34	15,46	15,90	21,47	15,60	9,96
58	Octanoato de etilo	17,98	11,35	9,25	6,63	3,17	5,99	7,22	4,25	6,16	11,48	3,00	3,73	11,02
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	0,93	0,91	1,01	1,52	1,44	1,18	1,34	1,49	1,37	1,03	1,46	0,88	0,50
61	Z-4-Octenoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	1,27	0,08	—	—	0,05
63	Acetato de octilo	0,25	0,15	0,13	0,20	0,26	0,24	—	—	—	—	0,32	0,17	—
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	0,80	0,73	1,47	0,17	0,06	0,21	1,55	—	0,74	0,30	—	0,02	0,59
68	Hexanoato de pentilo	1,53	1,52	1,47	2,85	2,66	2,37	1,91	1,85	1,92	1,64	3,28	2,45	2,08
69	Octanoato de propilo	—	—	—	—	—	—	0,53	0,47	0,57	0,38	0,54	0,58	0,21
70	3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	0,71	—	0,30	0,25	—	—	0,18

Tabela III (D)- (cont.)

		Árvore 1						Árvore 2						
Tabela III (D)- (cont.)		Quadrante Norte		Quadrante Sul				Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
	Octanoato de propilo + 3-Hidroxi-butanoato de etilo	0,92	0,65	0,74	0,95	0,85	0,48	—	—	—	—	—	—	—
71	Nonanoato de etilo	0,19	0,10	0,10	0,04	nd	0,03	—	—	—	—	—	—	—
72	<i>E</i> -2-Octenoato de etilo	1,46	1,07	0,80	0,46	0,15	0,26	0,52	0,23	0,46	0,90	0,09	0,10	0,61
73	2-Butenoato de hexilo	0,01	0,02	0,14	0,22	0,17	0,23	0,08	0,13	0,07	nd	0,29	0,24	0,14
75	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,12	0,08	0,04	0,11	0,12	0,06	0,12	0,05	0,11	0,10	0,03	0,09	0,37
77/78	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	15,42	16,52	16,24	30,42	28,82	25,39	23,75	21,97	25,19	21,71	39,95	33,59	30,25
79	4-Decenoato de metilo	0,39	0,07	0,10	0,20	0,14	0,13	0,11	0,06	0,13	0,09	0,17	0,15	0,20
80	Decanoato de etilo	0,67	0,45	0,61	0,24	0,07	0,14	0,58	0,16	0,27	0,41	0,04	0,05	0,49
82	Hexanoato de <i>Z</i> -3-hexenilo	—	—	—	—	—	—	0,31	0,00	0,00	0,33	0,16	0,06	0,14
83	Benzoato de etilo	0,11	0,11	0,10	0,13	0,10	0,13	0,18	0,18	0,16	0,19	—	—	—
84	Octanoato de 2-metil-butilo	0,21	0,19	0,20	0,26	0,21	0,25	0,30	0,55	0,42	0,38	—	—	—
86	<i>E</i> -4-Decenoato de etilo	2,83	1,66	1,91	0,95	0,40	0,63	2,27	0,78	1,06	1,71	0,42	0,25	1,67
88	Octanoato de pentilo	0,23	0,20	0,18	0,43	0,33	0,28	0,10	—	—	—	0,46	0,37	0,32
89	Acetato de benzilo	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07	0,06	0,03	0,04	0,04
92	Octanoato de hexilo	0,33	0,32	0,26	0,66	0,54	0,42	0,44	0,38	0,35	0,52	0,78	0,75	0,73
94	Decanoato de butilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,03
95	<i>E</i> -2- <i>Z</i> -4-Decadienoato de etilo	1,38	1,04	1,31	0,42	0,07	0,26	1,07	0,17	0,30	0,45	0,08	0,07	0,92
96	Dodecanoato de etilo	0,30	0,22	0,32	0,12	0,04	0,07	0,39	0,10	0,23	0,29	—	0,03	0,35
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	0,20	0,12	—	—	—	—	0,14	—	0,16	0,26	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	186,79	177,40	152,94	162,80	163,60	152,20	197,15	184,65	207,54	197,70	171,80	138,73	197,05
	Subtotal (%)	51,96	52,83	43,84	38,65	49,06	55,11	49,44	66,49	57,67	61,09	50,12	36,19	48,50
	Álcoois													
2	Etanol	0,80	0,77	1,36	0,25	0,14	0,28	2,37	0,78	1,61	0,71	0,12	0,09	0,81
23	Butanol	0,10	0,19	0,20	0,33	0,23	0,13	0,12	0,32	0,19	0,14	0,14	0,27	0,10
29	2-Metil-1-butanol	—	—	—	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	1-Hexanol	0,79	1,16	0,57	0,76	0,71	0,71	1,41	2,06	1,13	1,56	1,62	0,89	1,29
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	0,26	0,32	0,34	0,29	0,21	0,29	0,59	0,18	—	0,21	0,27	0,27	0,54
76	Octanol	0,20	0,11	0,07	0,11	0,09	0,07	0,07	0,09	0,12	0,14	0,12	0,08	0,12

Tabela III (D)- (cont.)

		Árvore 1						Árvore 2						
Tabela III (D)- (cont.)		Quadrante Norte		Quadrante Sul				Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
	Subtotal (área cromatográfica)	2,15	2,55	2,54	1,97	1,38	1,48	4,55	3,43	3,05	2,76	2,26	1,60	2,87
	Subtotal (%)	0,60	0,76	0,73	0,47	0,42	0,54	1,14	1,23	0,85	0,85	0,66	0,42	0,71
	Ácidos Carboxílicos													
64	Ácido acético	—	—	—	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—
74	Ácido propanóico	—	—	0,07	0,10	0,06	0,06	0,07	0,06	0,13	0,09	—	—	—
81	Ácido butanóico	0,47	0,45	0,44	0,45	0,12	0,29	0,20	—	0,88	0,37	0,16	—	0,38
87	Ácido 2-metil-hexanóico	0,10	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	0,57	0,51	0,51	0,56	0,18	0,34	0,27	0,26	1,01	0,46	0,16	—	0,38
	Subtotal (%)	0,16	0,15	0,15	0,13	0,05	0,12	0,07	0,09	0,28	0,14	0,05	—	0,09
	Aldeídos													
36	Octanal	0,05	0,02	—	—	—	—	0,06	0,06	0,04	0,07	—	—	—
54	Nonanal	—	—	—	—	—	—	0,05	0,03	0,05	0,06	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	0,05	0,02	—	—	—	—	0,11	0,08	0,08	0,13	—	—	—
	Subtotal (%)	0,01	0,01	—	—	—	—	0,03	0,03	0,02	0,04	—	—	—
	Cetonas													
47	6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	—	—	—	—	0,37	0,25	0,23	0,34	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—	—	—	—	0,37	0,25	0,23	0,34	—	—	—
	Subtotal (%)	—	—	—	—	—	—	0,09	0,09	0,06	0,11	—	—	—
	Hidrocarbonetos aromáticos													
15	p-Xileno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,02	nd
25	o-Etiltolueno	—	—	0,01	0,01	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—
32	Vinilbenzeno	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,05	0,06	0,04	0,03
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,02	0,05	0,06	0,05	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03
	Subtotal (área cromatográfica)	0,05	0,07	0,11	0,11	0,10	0,10	0,09	0,11	0,09	0,09	0,13	0,10	0,07
	Subtotal (%)	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02
	Fenóis													
102	2,6-bis-(1,1-Dimetiletíl)-4-metil-fenol	0,26	0,28	0,17	0,15	0,12	0,26	0,08	0,11	0,11	0,14	0,23	0,16	0,18

Tabela III (D)- (cont.)

		Árvore 1						Árvore 2						
Tabela III (D)- (cont.)		Quadrante Norte		Quadrante Sul				Quadrante Norte				Quadrante Sul		
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)						
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3	rep.4	rep.1	rep.2	rep.3
	Subtotal (área cromatográfica)	0,26	0,28	0,17	0,15	0,12	0,26	0,08	0,29	0,11	0,14	0,23	0,16	0,18
	Subtotal (%)	0,07	0,08	0,05	0,03	0,04	0,10	0,02	0,10	0,03	0,04	0,07	0,04	0,04
	Compostos Terpénicos													
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	—	—	0,05	0,03	0,02	0,04	—	—	—	—	0,03	0,01	0,17
90	trans-α-Bergamoteno	1,03	0,84	1,29	1,62	0,93	0,67	0,46	0,07	0,27	0,33	0,64	0,40	0,33
91	E,E-α-Farneseno	164,53	151,03	188,86	251,01	164,92	118,66	194,07	87,24	147,05	120,29	164,85	239,79	203,73
98	3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrieno-3-ol (Nerolidol)	0,10	0,10	0,13	0,31	0,12	0,19	0,10	0,00	0,05	0,00	0,18	0,31	0,23
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	—	—	0,21	0,27	0,08	0,19	0,18	—	—	—	0,08	0,26	0,25
103	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	1,83	0,80	1,05	0,98	0,33	0,45	1,00	0,12	—	0,96	0,47	0,44	0,63
	Subtotal (área cromatográfica)	167,48	152,77	191,60	254,22	166,40	120,20	195,82	87,44	147,37	121,57	166,26	241,21	205,33
	Subtotal (%)	46,59	45,49	54,92	60,36	49,90	43,52	49,10	31,49	40,95	37,57	48,50	62,93	50,54
	Misturas													
	p-Xileno + Pentanoato de etilo	0,36	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2-Metil-1-butanol + Ocimeno	—	—	—	—	—	—	0,36	0,90	0,38	0,42	—	—	—
	Tiglato de etilo + Ocimeno	0,82	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	0,79	1,16	1,00	1,37	1,67	1,59	—	—	—	—	1,98	1,43	—
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52
	Ácido butanóico + Hexanoato de Z-3-hexenilo	—	—	—	—	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—
	Octanoato de 2-metil-butilo + Estragol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	0,32	0,15
	Farnesol + composto não identificado	0,18	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Subtotal (área cromatográfica)	2,16	2,20	1,00	1,37	1,67	1,59	0,36	1,20	0,38	0,42	2,33	1,75	0,68
	Subtotal (%)	0,60	0,66	0,29	0,33	0,50	0,58	0,09	0,43	0,10	0,13	0,68	0,46	0,17
	Total	359,50	335,81	348,88	421,19	333,47	276,18	398,79	277,71	359,86	323,62	342,80	383,30	406,31

**COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NO ESPAÇO DE CABEÇA DAS
MAÇÃS ‘BRAVO DE ESMOLFE’ POR SPME-GC/MS, DOS PORTA-
ENXERTOS PAJAM2 E MM106, NO MÊS DE JANEIRO**

Tabela III (E)- Compostos voláteis identificados no espaço de cabeça das maçãs ‘Bravo de Esmolfe’ por SPME-GC/MS, dos porta-enxertos PAJAM2 e MM106, no mês de Janeiro (dados indicados por réplica).

		PAJAM2									MM106					
		Árvore 1			Árvore 2						Árvore 1			Árvore 2		
		Quadrante Norte		Quadrante Sul	Quadrante Norte			Quadrante Sul			Quadrante Norte		Quadrante Sul	Quadrante Norte		Quadrante Sul
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)					
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.1	rep.1	rep.2	rep.1
pico nº	Composto															
	Ésteres															
1	Acetato de etilo	0,43	0,82	0,84	3,97	3,12	3,71	1,60	2,40	0,97	2,22	2,27	2,05	3,48	4,06	2,29
3	Propanoato de etilo	0,29	0,54	0,78	1,52	1,20	1,13	1,08	1,26	1,11	2,47	2,32	1,57	3,29	2,33	1,21
4	2-Metil-propanoato de etilo	0,03	0,09	0,11	0,35	0,39	0,66	0,25	0,36	0,20	0,51	0,41	0,52	0,86	0,64	0,40
5	Acetato de propilo	0,06	0,05	0,04	0,05	0,07	—	0,08	0,05	0,09	0,16	0,17	0,15	0,23	0,18	0,07
6	Butanoato de metilo	0,38	0,55	0,22	1,50	0,69	0,68	1,47	0,95	2,23	0,74	1,12	1,25	0,67	0,67	0,40
7	2-Metil-butanoato de metilo	0,05	0,10	0,08	0,74	0,21	0,19	0,67	0,38	0,72	0,45	0,46	0,61	0,49	0,39	0,13
8	Acetato de 2-metil-propilo	0,06	0,04	0,04	0,10	0,05	0,06	0,10	0,09	0,13	0,16	0,22	0,20	0,16	0,13	0,15
9	Butanoato de etilo	15,53	21,12	23,88	27,26	25,83	27,70	28,80	26,03	30,95	34,91	32,73	26,44	39,34	33,73	22,28
11	2-Metil-butanoato de etilo	2,14	3,47	6,18	11,90	7,33	7,32	11,05	8,40	8,48	17,55	11,86	11,07	25,40	18,26	6,62
12	Acetato de butilo	3,73	2,63	2,55	1,45	1,33	1,29	3,04	1,45	2,46	2,76	3,71	2,80	3,30	2,90	1,47
14	Acetato de 2-metil-butilo	3,95	3,14	3,16	2,81	2,03	1,61	5,19	3,47	4,56	7,88	6,89	5,36	8,52	8,91	4,23
16	Pentanoato de etilo	0,19	—	—	0,78	0,72	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	2-Metil-butanoato de propilo	0,28	—	—	—	—	—	—	—	—	0,94	0,60	—	—	—	—
	Pentanoato de etilo + 2-Metil-butanoato de propilo	—	0,60	0,32	—	—	—	0,88	0,90	0,78	—	—	1,00	1,57	1,62	0,77
18	Propanoato de butilo	0,15	0,13	0,11	0,08	0,14	0,02	0,14	0,12	0,11	0,18	0,14	0,10	0,21	0,26	0,09
19	2-Metil-propanoato de 2-metil-propilo	—	—	—	—	—	—	vt	vt	vt	0,10	0,02	0,03	nd	0,15	0,07
20	Butanoato de 2-metil-propilo	vt	vt	0,03	—	—	—	0,06	0,07	0,10	0,08	0,11	0,13	0,05	0,17	0,10
21	E-2-Butenoato de etilo	0,07	0,12	0,43	0,41	0,57	0,49	0,21	0,73	0,16	0,37	0,29	0,40	0,32	0,62	0,34
22	Acetato de pentilo	1,03	0,95	1,09	0,48	0,61	0,49	1,17	0,87	0,46	0,99	0,71	0,69	0,74	0,65	0,49
24	Hexanoato de metilo	0,72	1,41	0,63	4,19	1,85	2,62	3,64	3,34	4,94	1,61	2,86	2,09	1,94	1,45	0,86
26	Butanoato de butilo	6,13	4,50	3,18	1,36	2,17	1,16	3,41	2,05	4,75	3,13	2,94	3,14	2,51	2,51	1,16
27	2-Metil-butanoato de butilo	1,27	1,09	0,96	0,30	0,39	0,17	1,32	0,66	1,03	0,82	0,80	1,06	0,87	0,87	0,25

Tabela III (E)- (cont.)

Tabela III (E)- (cont.)		Árvore 1						Árvore 2			Árvore 1			Árvore 2					
		Quadrante Norte		Quadrante Sul	Quadrante Norte			Quadrante Sul			Quadrante Norte		Quadrante Sul	Quadrante Norte		Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁷)								
		rep.1	rep.2	rep.1	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.1	rep.1	rep.2	rep.1			
28	Hexanoato de etilo	23,60	43,53	42,42	68,11	57,00	79,18	56,92	69,24	58,46	67,89	71,31	50,98	89,46	88,36	76,18			
30	2-Metil-2-butenato de etilo (Tiglatato de etilo)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,82	1,42	0,91	0,64			
33	Butanoato de 2-metil-butilo	0,32	0,23	0,21	0,17	0,15	0,10	0,37	0,24	0,52	0,47	0,29	0,35	0,29	0,54	0,16			
35	Acetato de hexilo	38,46	33,35	36,28	22,13	21,21	20,54	26,50	21,08	23,40	26,07	36,11	23,95	30,42	22,58	23,90			
37	Hexenoato de etilo	0,07	0,12	0,12	0,36	0,21	0,38	0,21	0,26	0,23	0,34	0,42	0,35	0,36	0,48	0,45			
38	Hexenoato de etilo (isômero do anterior)	0,04	0,09	0,07	0,10	0,12	0,18	0,08	0,14	0,09	0,17	0,16	0,15	0,17	0,20	0,22			
39	Pentanoato de butilo	0,11	0,13	0,12	0,07	0,09	0,05	0,09	0,10	0,12	0,09	0,11	0,09	0,08	0,09	0,07			
40	Butanoato de pentilo	0,59	0,44	0,44	0,24	0,35	0,19	0,42	0,28	0,49	0,41	0,32	0,32	0,26	0,26	0,21			
41	Hexanoato de propilo	3,70	3,56	2,82	2,15	2,82	1,98	3,91	4,31	5,05	6,33	6,49	4,37	5,97	5,70	3,48			
43	2-Metil-butanoato de pentilo	0,26	0,25	0,26	0,18	0,21	0,08	0,32	0,20	0,34	0,38	0,27	0,42	0,30	0,30	0,11			
44	Heptanoato de etilo	0,34	0,70	0,74	1,76	1,29	1,74	1,14	1,32	1,24	1,44	1,93	1,34	2,08	2,21	1,79			
45	Propanoato de hexilo	—	—	1,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,14	1,09	0,55			
48	E-2-Hexenoato de etilo	0,12	0,29	0,27	0,40	0,40	0,52	0,30	0,45	0,29	0,49	0,43	0,44	0,52	0,58	0,43			
49	Hexanoato de 2-metil-propilo	0,33	0,37	0,30	0,22	0,31	0,34	0,41	0,44	0,60	0,53	0,62	0,54	0,37	0,35	0,58			
51	Acetato de heptilo	0,25	0,25	0,33	0,15	0,17	0,17	0,12	0,18	0,13	0,20	0,28	0,16	0,25	0,20	0,23			
52	E-4-Heptenoato de etilo	—	—	—	—	—	0,08	—	—	—	—	0,05	—	0,05	0,05	0,05			
53	Octanoato de metilo	0,21	0,27	—	0,92	0,42	0,46	0,80	0,49	1,20	0,29	0,63	0,47	0,29	0,37	0,29			
55	Hexanoato de butilo	47,41	40,26	28,45	11,36	19,99	17,41	28,21	24,26	37,28	23,75	22,83	24,34	23,51	19,84	17,91			
56	Butanoato de hexilo	43,51	32,75	38,12	13,27	18,25	11,85	23,49	17,53	26,91	19,77	16,84	14,86	16,92	15,84	11,46			
57	2-Metil-butanoato de hexilo	31,86	28,23	27,46	16,47	20,18	11,41	34,82	20,47	27,22	28,14	16,99	28,89	28,83	30,06	14,63			
58	Octanoato de etilo	7,07	12,08	11,86	24,10	17,92	23,75	23,38	18,23	20,32	20,89	26,61	19,81	30,25	28,11	22,05			
60	Hexanoato de 3-metil-butilo	2,27	1,93	1,71	0,98	0,94	0,92	2,15	1,90	2,88	2,57	1,57	1,95	2,21	3,27	1,67			
61	Z-4-Octenoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,07			
63	Acetato de octilo	0,45	0,35	0,47	—	0,26	0,30	0,39	0,31	0,32	0,34	0,42	0,30	0,46	0,17	—			
65	2,4-Hexadienoato de etilo (Sorbato de etilo)	0,19	0,50	0,73	1,74	3,00	2,87	0,74	2,22	0,77	1,04	0,60	1,04	1,15	1,72	0,54			
68	Hexanoato de pentilo	5,67	5,64	5,70	2,68	4,13	3,61	4,23	4,15	5,07	3,74	3,59	4,21	4,04	3,18	3,67			
69	Octanoato de propilo	0,67	0,76	0,59	1,24	1,03	1,01	1,25	1,12	1,35	—	—	—	1,71	0,82	0,45			
70	3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	0,21			

Tabela III (E)- (cont.)

Tabela III (E)- (cont.)		Árvore 1						Árvore 2			Árvore 1			Árvore 2					
		Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte			Quadrante Sul			Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte		Quadrante Sul	
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								
		rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.1	
71	Octanoato de propilo + 3-Hidroxi-butanoato de etilo	—	—	—		—	—	—	—	—	1,20	1,39	1,04		—	—	—		
72	Nonanoato de etilo	—	—	0,18		0,38	0,29	0,37	0,38	0,32	0,28	0,30	0,38	0,25		—	—	—	
73	E-2-Octenoato de etilo	0,31	0,87	0,84		1,73	1,11	1,83	1,58	1,47	1,83	2,25	2,25	1,48		2,97	2,37	1,72	
75	2-Butenoato de hexilo	0,53	0,50	0,58		0,28	0,33	0,37	0,48	0,28	—	0,15	0,11	0,47		0,14	0,19	—	
77/78	3-Metiltio-propanoato de etilo	0,12	0,19	0,19		0,16	0,34	0,62	0,20	0,45	0,18	0,59	0,35	0,51		0,36	0,34	1,21	
79	Hexanoato de hexilo + Octanoato de butilo	86,29	79,24	84,95		31,55	44,58	43,63	47,11	51,38	50,58	34,91	34,65	25,46		45,71	34,64	47,62	
80	4-Decenoato de metilo	0,26	0,11	0,22		0,49	0,30	0,19	0,62	0,41	0,73	0,36	0,49	0,39		0,36	0,40	0,37	
83	Decanoato de etilo	0,18	0,39	0,32		1,15	0,85	1,22	0,97	0,54	0,79	0,74	0,93	0,61		1,18	1,40	0,72	
84	Benzoato de etilo	—	—	—		0,13	0,14	0,15	—	—	0,22	0,09	0,09	—		0,15	0,21	—	
86	Octanoato de 2-metil-butilo	0,21	0,32	0,37		—	—	—	0,41	0,21	0,50	0,44	0,30	0,20		0,35	0,58	—	
88	E-4-Decenoato de etilo	0,75	1,30	1,32		3,21	1,99	3,15	2,59	1,94	2,09	2,38	3,64	1,85		4,29	5,02	2,43	
89	Octanoato de pentilo	0,83	0,78	1,01		0,34	0,45	0,50	0,54	0,61	0,62	0,50	0,50	0,62		0,64	0,48	0,62	
92	Acetato de benzilo	vt	vt	vt		vt	vt	vt	vt	vt	vt	0,06	0,07	0,04		0,14	0,10	0,05	
95	Octanoato de hexilo	1,42	1,12	1,73		0,41	0,62	0,62	0,73	0,73	0,75	0,51	0,50	0,70		0,87	0,57	0,78	
96	E-2-Z-4-Decadienoato de etilo	0,20	0,96	0,61		1,68	1,07	2,09	1,20	1,15	1,10	1,23	1,39	1,31		2,26	2,43	0,94	
99	Dodecanoato de etilo	—	0,20	0,20		0,46	0,29	0,61	0,24	0,28	0,25	0,31	0,29	0,30		0,58	0,66	0,24	
100	3-Hidroxi-octanoato de etilo	—	—	—		0,17	0,06	0,15	0,17	0,11	0,14	0,13	0,23	—		0,42	0,20	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	335,09	333,40	338,16		270,20	271,52	284,56	331,64	302,37	338,56	329,51	327,05	276,06		396,89	358,57	282,10	
	Subtotal (%)	56,21	50,27	50,90		49,62	48,36	44,63	58,11	53,39	68,91	55,61	74,79	42,44		52,11	49,30	47,90	
	Álcoois																		
2	Etanol	0,27	0,31	0,38		2,09	1,57	2,31	0,70	1,07	0,51	0,85	0,86	0,80		1,42	3,05	0,77	
23	Butanol	0,66	0,53	0,51		0,28	0,51	0,10	0,66	0,51	0,77	0,48	0,25	0,49		0,14	0,31	0,20	
29	2-Metil-1-butanol	—	—	—		—	—	—	—	—	—	0,53	—	—		—	—	—	
50	1-Hexanol	2,19	1,88	1,95		1,27	1,61	1,47	2,02	1,42	2,18	1,65	1,66	1,42		1,37	1,35	1,47	
62	6-Metil-5-hepteno-2-ol	0,53	0,76	0,79		0,26	1,13	1,02	0,59	0,95	0,72	0,34	0,42	0,88		0,68	0,87	1,11	
67	2-Etil-1-hexanol	—	—	—		—	0,29	0,28	—	—	—	—	—	—		—	0,06	—	
76	Octanol	—	—	0,15		0,14	0,18	0,23	0,22	0,19	0,21	0,22	0,40	0,18		0,41	0,31	0,23	

Tabela III (E)- (cont.)

Tabela III (E)- (cont.)		Árvore 1						Árvore 2			Árvore 1			Árvore 2							
		Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte			Quadrante Sul			Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte		Quadrante Sul			
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁴)										
		rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.1			
		Subtotal (área cromatográfica)		3,64	3,47	3,77		4,04	5,29	5,42	4,18	4,14	4,39	4,07	3,59	3,78		4,01	5,95	3,79	
		Subtotal (%)		0,61	0,52	0,57		0,74	0,94	0,85	0,73	0,73	0,89	0,69	0,82	0,58		0,53	0,82	0,64	
	Ácidos Carboxílicos																				
74	Ácido propanóico	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16		—	—	—	
81	Ácido butanóico	—	—	—		0,55	0,70	0,60	0,57	0,43	0,48	0,51	0,36	0,30		0,62	0,59			0,40	
87	Ácido 2-metil-hexanóico	—	—	—		—	—	—	—	—	—	0,09	0,08	—		—	—			—	
99	Ácido hexanóico	0,13	0,18	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—			—	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,13	0,18	—		0,55	0,70	0,60	0,57	0,43	0,48	0,60	0,44	0,46		0,62	0,59			0,40	
	Subtotal (%)	0,02	0,03	—		0,10	0,12	0,09	0,10	0,08	0,10	0,10	0,10	0,07		0,08	0,08			0,07	
	Aldeídos																				
36	Octanal	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	0,06	—		—	—			—	
66	Decanal	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		0,33	0,17			—	
	Subtotal (área cromatográfica)	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	0,06	—		0,33	0,17			—	
	Subtotal (%)	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	0,01	—		0,04	0,02			—	
	Hidrocarbonetos aromáticos																				
32	Vinilbenzeno	0,05	0,04	—		0,07	0,08	0,07	0,10	—	0,10	0,07	0,10	0,07		—	—			0,05	
34	1,3,5- Trimetilbenzeno	0,11	0,11	0,06		0,11	0,12	0,10	0,16	0,10	0,15	0,15	0,12	0,15		0,07	0,06			0,07	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,16	0,15	0,06		0,18	0,19	0,18	0,25	0,10	0,25	0,22	0,22	0,22		0,07	0,06			0,12	
	Subtotal (%)	0,03	0,02	0,01		0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05	0,04	0,05	0,03		0,01	0,01			0,02	
	Fenóis																				
102	2,6-bis-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	0,44	0,38	0,21		0,23	0,49	0,26	0,35	0,28	0,31	0,06	0,06	0,25		0,16	0,22			0,31	
	Subtotal (área cromatográfica)	0,44	0,38	0,21		0,23	0,49	0,26	0,35	0,28	0,31	0,06	0,06	0,25		0,16	0,22			0,31	
	Subtotal (%)	0,07	0,06	0,03		0,04	0,09	0,04	0,06	0,05	0,06	0,01	0,01	0,04		0,02	0,03			0,05	
	Compostos Terpénicos																				
31	3,7-Dimetil-1,3,7-octatrieno (Ocimeno)	0,05	0,06	vt		0,08	0,08	0,08	0,07	0,09	0,10	—	—	0,08		0,11	0,15			0,16	
90	trans- α -Bergamoteno	1,76	2,47	2,47		2,33	2,82	4,21	2,20	2,09	1,57	1,65	0,58	0,20		0,84	1,05			2,04	
91	E,E- α -Farneseno	250,54	318,05	317,07		262,67	276,06	337,69	228,26	253,17	142,10	253,25	101,23	365,17		353,93	356,36			297,14	

Tabela III (E)- (cont.)

Tabela III (E)- (cont.)		Árvore 1						Árvore 2			Árvore 1			Árvore 2					
		Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte			Quadrante Sul			Quadrante Norte		Quadrante Sul		Quadrante Norte		Quadrante Sul	
		Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)									Área cromatográfica (1x10 ⁻⁷)								
		rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.3	rep.1	rep.2	rep.1		rep.1	rep.2	rep.1	
98	3,7,11-Trimetil-1,6,10-dodecatrieno-3-ol (Nerolidol)	0,42	0,72	0,66		0,48	0,58	0,72	0,21	0,34	0,24	0,21	0,36	0,69		0,26	0,32	0,44	
101	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (Farnesol)	0,29	0,51	0,48		0,54	0,46	0,78	0,38	0,40	0,36	—	—	0,62		—	—	0,25	
103	3-(4,8-Dimetil-3,7-nonadienilo)-furano (Dendrolasina)	1,17	1,59	0,78		1,31	0,62	1,45	0,80	1,15	0,89	0,19	0,30	0,96		3,34	2,63	0,55	
	Subtotal (área cromatográfica)	254,23	323,40	321,45		267,41	280,60	344,93	231,91	257,24	145,26	255,30	102,47	367,73		358,48	360,50	300,58	
	Subtotal (%)	42,65	48,76	48,39		49,11	49,98	54,09	40,64	45,42	29,56	43,08	23,43	56,53		47,07	49,56	51,04	
	Misturas																		
	p-Xileno + Pentanoato de etilo	—	—	—		—	—	—	—	—	—	0,51	0,48	—		—	—	—	
	Tiglato de etilo + Ocimeno	—	—	—		—	—	—	—	—	—	0,07	0,09	—		—	—	—	
	Propanoato de hexilo + 2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	2,39	2,26	—		1,67	2,39	1,51	1,76	1,78	2,08	1,97	2,41	2,02		—	—	—	
	2-Metil-propanoato de hexilo + 6-Metil-5-hepteno-2-ona	—	—	0,69		—	—	—	—	—	—	—	—	—		0,64	0,88	1,33	
	Octanoato de 2-Metil-Butilo + Estragol	—	—	—		0,20	0,25	0,20	—	—	—	—	—	—		—	—	0,28	
	Farnesol + composto não identificado	—	—	—		—	—	—	—	—	—	0,26	0,42	—		0,48	0,40	—	
	Subtotal (área cromatográfica)	2,39	2,26	0,69		1,87	2,64	1,71	1,76	1,78	2,08	2,81	3,41	2,02		1,12	1,28	1,61	
	Subtotal (%)	0,40	0,34	0,10		0,34	0,47	0,27	0,31	0,31	0,42	0,47	0,78	0,31		0,15	0,18	0,27	
	Total	596,08	663,23	664,34		544,48	561,45	637,65	570,66	566,33	491,32	592,57	437,29	650,52		761,68	727,34	588,91	